



Ecole Doctorale Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement

Numéro d'ordre : 40164

## **THESE**

Présentée à  
L'Université Lille 1

Pour l'obtention du grade de  
**Docteur de l'université**  
Spécialité « Sciences des Matériaux »

Présentée et soutenue publiquement par

**Grégory STOCLET**

Le 9 Décembre 2009

Intitulée

**Etude de la structuration à différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables : l'acide Poly(lactique)**

### **Jury**

Mme FENOUILLOT F.	Rapporteur	INSA Lyon
Mme BILLON N.	Rapporteur	CEMEF Paris
M. LOTZ B.	Examineur	ICS Strasbourg
Mme DUQUESNE S.	Examineur	ENSCL
M. CHENAL J.M.	Examineur	INSA Lyon
M. LOURDIN D.	Examineur	INRA Nantes
M. LEFEBVRE J.M.	Co-directeur de thèse	Université de Lille
M. SEGUELA R.	Co-directeur de thèse	Université de Lille

*Choisissez un travail que vous aimez  
et vous n'aurez pas à travailler un seul jour de votre vie...*

## Remerciements

Ces trois ans ont été pour moi l'occasion de rencontrer et côtoyer de nombreuses personnes et je vais essayer ici de n'oublier personne.

Tout d'abord, je tiens à remercier toutes les personnes du LSPES qui de par leur bonne humeur ont fait que, venir au laboratoire a toujours été un plaisir. En particulier, je tiens à remercier Elodie et Arnaud avec qui j'ai partagé de grands moments le plus souvent autour d'une, voir plusieurs bières...

Parmi le personnel du laboratoire je tiens également à remercier Ahmed pour m'avoir formé à la microscopie et pour toutes les pauses qu'il m'a obligé à prendre avec lui. De même ces remerciements ne seraient pas complets si je ne parlais pas de Claude avec qui ont a passé de longs moments à travailler ou juste à papoter et qui va se sentir seul le matin quand je ne passerai plus le voir. Je remercie également Saïd qui avec qui j'ai débuté cette thèse et qui a su me transmettre son enthousiasme et sa bonne humeur (Eclate toi bien au Canada...).

Ensuite, je remercie énormément Valérie pour sa bonne humeur quotidienne et surtout car c'est elle qui m'a initié à la recherche et m'a donné envie de faire cette thèse. Même si elle est parfois un peu pointilleuse, elle a su m'inculquer sa rigueur qui me fut d'une grande aide durant toutes ces années.

Dans la suite logique des choses je remercie mon co-directeur Jean-Marc, qui a su m'apprendre à tout faire juste avant la deadline (c'est meilleur avec du stress) et surtout qui m'a énormément appris en termes de sciences et aussi en terme de plaisirs de la bouche... J'ai beaucoup aimé nos creusages de cervelles le soir pour tenter d'expliquer les résultats et aussi, malgré son emploi du temps chargé, sa disponibilité.

Et enfin je remercie tout particulièrement mon autre co-directeur de thèse, Roland, qui m'a récupéré en cours de route et qui a été mon encyclopédie vivante. Nos discussions matinales fréquentes et animés ont toujours été un réel plaisir et surtout l'occasion d'apprendre énormément. Il a toujours su me guider et aussi parfois me freiner (même si ça ne marchait pas à chaque fois) et pour tout ça je lui en suis extrêmement reconnaissant.

Cette thèse a également été pour moi l'occasion de rencontrer plein de personnes que je tiens également à remercier : Bernard Clantin de l'IBL qui m'a permis d'effectuer mes manip de diffraction ; Jean-Marc Chenal, Olivier Lame et Séverine Humbert avec qui nous avons passé un peu de temps à l'ESRF, Cyril Rochas qui nous a aidé lors de nos manip synchrotron ; Eric Dargent et Nicolas Delpouve de l'équipe LECAP de Rouen pour la collaboration très intéressante que nous avons pu mener ; Michel Vert pour gracieusement m'avoir fourni des matériaux qui ne se trouve pas sous le sabot d'un cheval et Bernard Lotz qui n'a pas hésité à me consacrer un peu de temps et qui m'a beaucoup appris. (Désolé si j'oublie quelqu'un...)

J'aimerais également remercier tous les étudiants que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années et à qui revient une partie de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier mes parents sans qui je ne serai pas arrivé jusque là et également ma chère et tendre Stéphanie qui m'a soutenu et supporté durant ces trois années bien chargées ainsi que ma petite puce Emma qui, elle, devra me supporter pendant les prochaines années.

---

---

## **Sommaire :**

---

---

<b><u>Introduction</u></b> .....	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I : Etude Bibliographique</u></b> .....	<b>5</b>
<i>I.1) Synthèse de l'acide polylactique</i> .....	7
<i>I.2) Structures cristallines du PLA</i> .....	10
<i>I.3) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés thermomécaniques et sur la structure du matériau</i> .....	13
<i>I.3.a) Influence du taux de D-isomère sur la structure du matériau</i> .....	13
<i>I.3.b) Influence du taux de D-isomère sur la cristallisation et les propriétés thermiques du PDLA</i> .....	18
<i>I.3.c) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés barrières aux gaz du PDLA</i> .....	21
<i>I.3.d) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés mécaniques du matériau</i> .....	22
<i>I.4) Déformation plastique des polymères amorphes</i> .....	22
<i>I.4.a) Comportement d'un polymère étiré uni-axialement</i> .....	22
<i>I.4.b) Caractère de la déformation</i> .....	24
<i>I.4.c) Le cisaillement</i> .....	25
<i>I.4.d) Le craquelage</i> .....	26
<i>I.4.e) Compétition entre craquelage et cisaillement</i> .....	27
<i>I.5) Déformation plastique des polymères semi-cristallins</i> .....	29
<i>I.5.a) Glissement cristallin</i> .....	29
<i>I.5.b) Modèle de Peterlin</i> .....	30
<i>I.6) Relations structure-propriétés des polyesters</i> .....	33
<i>I.6.a) Relations structure-propriétés du PET</i> .....	33
<i>I.6.b) Relations structure-propriétés du PLA</i> .....	36
<i>I.7) Biétirage du PLA</i> .....	38
<i>I.8) Vieillessement physique du PLA</i> .....	39
<i>Conclusions du chapitre</i> .....	41
<i>Références</i> .....	42

## **Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....53**

<b>II.1)</b>	<b>Matériaux de l'étude .....</b>	<b>55</b>
<b>II.2)</b>	<b>Analyse enthalpique différentielle .....</b>	<b>56</b>
	II.2.a) Analyse enthalpique différentielle « conventionnelle ».....	56
	II.2.b) Analyse enthalpique différentielle à modulation de température .....	58
<b>II.3)</b>	<b>Analyse mécanique différentielle.....</b>	<b>60</b>
	II.3.a) Analyse mécanique différentielle en traction .....	60
	II.3.b) Analyse mécanique différentielle en torsion .....	61
	II.3.c) Temps de relaxation des macromolécules : modèle de Doi-Edwards.....	62
	II.3.c.i) Généralités : .....	62
	II.3.c.ii) Détermination de $M_e$ : .....	62
	II.3.c.iii) détermination de $a^2\zeta$ : .....	63
<b>II.4)</b>	<b>La diffraction des rayons X.....</b>	<b>64</b>
<b>II.5)</b>	<b>La diffusion des rayons X .....</b>	<b>71</b>
<b>II.6)</b>	<b>L'analyse par rayons X sur synchrotron .....</b>	<b>75</b>
<b>II.7)</b>	<b>Essais mécaniques.....</b>	<b>77</b>
	II.7.a) Traction uniaxiale .....	77
	II.7.b) Etirage biaxial.....	78
<b>II.8)</b>	<b>Microscopie.....</b>	<b>79</b>
	II.8.a) La microscopie électronique à balayage (MEB).....	79
	II.8.b) La microscopie à force atomique .....	79
<b>II.9)</b>	<b>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....</b>	<b>80</b>
<b>II.10)</b>	<b>La micro-extrusion .....</b>	<b>81</b>
	<b>Références.....</b>	<b>82</b>

## **Chapitre III : Caractérisation des matériaux.....85**

<b>III.1)</b>	<b>Caractérisation du PLA 4042D.....</b>	<b>87</b>
	III.1.a) Propriétés thermiques et viscoélastiques .....	87
	III.1.b) Etude de la cristallisation du PLA .....	91
	III.1.c) Etude du phénomène de fusions multiples.....	97
	III.1.d) Etude du vieillissement du PLA.....	101
<b>III.2)</b>	<b>Influence du taux de D-isomère sur la structure et les propriétés du PDLLA .....</b>	<b>105</b>
	III.2.a) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés thermomécaniques .....	106
	III.2.b) Influence du taux de D-isomère sur la structure du PLA.....	108

III.2.c) <i>Interprétation des résultats</i> .....	115
III.2.d) <i>Relations structure-propriétés</i> .....	117
III.2.e) <i>Influence du taux de D-isomère sur l'évolution structurale lors d'une sollicitation uni-axiale</i> .....	118
<b>Conclusions du chapitre</b> .....	121
<b>Références</b> .....	122

## **Chapitre IV : Structuration du PLA induite par déformation uniaxiale...127**

### **IV.1 ) Déformation du PLA amorphe à $T > T_g$**

<b>IV.1.a) Etude des propriétés mécaniques</b> .....	<b>129</b>
<b>IV.1.b) Etude ex-situ de l'évolution structurale induite lors de la déformation</b> .....	<b>130</b>
IV.1.b.i) <i>Evolution structurale à <math>T_d = 70^\circ\text{C}</math></i> .....	131
IV.1.b.ii) <i>Evolution structurale à <math>T_d = 80^\circ\text{C}</math></i> .....	149
IV.1.b.iii) <i>Evolution structurale à <math>T_d = 90^\circ\text{C}</math></i> .....	153
<b>IV.1.c) Etude in-situ de l'évolution structurale induite durant la déformation</b> .....	<b>160</b>
IV.1.c.i) <i>Evolution structurale in-situ à <math>T_d = 65^\circ\text{C}</math></i> .....	161
IV.1.c.ii) <i>Evolution structurale in-situ à <math>T_d = 70^\circ\text{C}</math></i> .....	163
IV.1.c.iii) <i>Evolution structurale in-situ à <math>T_d = 75^\circ\text{C}</math></i> .....	163
<b>IV.1.d) Relation entre structure et orientation</b> .....	<b>165</b>
<b>Conclusions du chapitre</b> .....	<b>169</b>
<b>Références</b> .....	<b>226</b>

### **IV.2 ) Déformation du PLA amorphe à $T < T_g$**

<b>IV.2.a) Etude du comportement mécanique</b> .....	<b>171</b>
<b>IV.2.b) Etude de l'évolution structurale</b> .....	<b>172</b>
<b>IV.2.c) Etude de la phase mésomorphe du PLA</b> .....	<b>175</b>
IV.2.c.i) <i>Stabilité de la phase mésomorphe</i> .....	175
IV.2.c.ii) <i>Structure de la phase mésomorphe :</i> .....	180
IV.2.c.iii) <i>Origine de la formation d'une phase mésomorphe</i> .....	185
<b>Conclusions du chapitre</b> .....	<b>191</b>
<b>Références</b> .....	<b>226</b>

### IV.3 ) Déformation du PLA semi-cristallin

<i>IV.3.a) Caractérisation des matériaux initiaux</i> .....	195
<i>IV.3.b) Etude des propriétés mécaniques</i> .....	197
<i>IV.3.c) Etude de l'évolution structurale</i> .....	199
<i>IV.3.c.i) Evolution structurale pour <math>\chi_c = 40\%</math></i> .....	200
<i>IV.3.c.ii) Evolution structurale pour <math>\chi_c = 24\%</math></i> .....	215
<i>IV.3.c.iii) Evolution structurale pour <math>\chi_c = 5\%</math></i> .....	218
<i>IV.3.d) Influence du taux de cristallinité initial</i> .....	220
<i>IV.3.e) Etude de l'évolution structurale par SAXS</i> .....	220
<i>Conclusions du chapitre</i> .....	224
<i>Références</i> .....	225

### Chapitre V : Etude des mécanismes de déformation mis en jeu lors de la déformation du PLA.....229

#### V.1) PLA amorphe déformé à $T < T_g$

<i>V.1.a) Etude du comportement mécanique</i> .....	231
<i>V.1.b) Etude d'un échantillon ayant un comportement fragile</i> .....	232
<i>V.1.b.i) Analyse morphologique :</i> .....	232
<i>V.1.b.ii) Etude de la cinétique du craquelage</i> .....	236
<i>V.1.c) Etude d'un échantillon ayant un comportement ductile</i> .....	237
<i>V.1.d) Etude de l'influence de la température d'étirage</i> .....	240
<i>V.1.e) Etude in-situ du craquelage par SAXS</i> .....	242
<i>V.1.f) Relations entre mécanismes de déformation et propriétés mécaniques</i> .....	244
<i>V.1.g) Influence du vieillissement sur les mécanismes de déformation</i> .....	247
<i>V.1.g.i) Analyse morphologique d'un échantillon de PLA vieilli fragile</i> .....	250
<i>V.1.g.ii) Analyse morphologique d'un « échantillon ductile »</i> .....	253
<i>V.1.h) Inhibition du phénomène de crazing</i> .....	255
<i>Conclusions du chapitre</i> .....	259
<i>Références</i> .....	286

## **V.2) PLA semi-cristallin déformé à $T > T_g$**

<i>V.2.a) Analyse des échantillons déformés à 0.01 s<sup>-1</sup> par microscopie électronique à balayage</i> .....	263
<i>V.2.a.i) taux de cristallinité initial : 5%</i> .....	263
<i>V.2.a.ii) taux de cristallinité initial : 25%</i> .....	266
<i>V.2.b) Etude des échantillons ayant un taux de cristallinité initial de 40% déformés à 0.04 s<sup>-1</sup> par microscopie à force atomique</i> .....	270
<i>V.2.c) Synthèse</i> .....	281
<i>Conclusions du chapitre</i> .....	283
<i>Références</i> .....	284

## **Chapitre VI : Evolution structurale du PLA induite par déformation**

<b>biaxiale</b> .....	<b>287</b>
<i>VI.1) Etude des propriétés mécaniques en biétirage</i> .....	289
<i>VI.2) Etude de l'évolution structurale en biétirage simultané</i> .....	290
<i>VI.3) Etude de l'évolution structurale en biétirage séquentiel</i> .....	293
<i>VI.4) Caractérisation des films de PLA biétirés</i> .....	298
<i>VI.5) Influence du biétirage sur les propriétés du matériau</i> .....	301
<i>VI.5.a) Influence sur les propriétés mécaniques</i> .....	301
<i>VI.5.b) Influence sur les propriétés de perméabilité</i> .....	302
<i>VI.5.c) Stabilisation des films biétirés</i> .....	304
<i>Conclusions du chapitre</i> .....	308
<i>Références</i> .....	309

## **Conclusions et perspectives**.....**311**

## Liste des symboles et abréviations

$\varepsilon_n$	: déformation nominale
$\varepsilon_l$	: déformation vraie (= déformation locale)
$\lambda$	: taux d'élongation
$\sigma$	: contrainte
$\dot{\varepsilon}$	: vitesse de déformation initiale
$C_\infty$	: rapport caractéristique de la chaîne
$L_p$	: longue période
$\Delta H_m$	: enthalpie de fusion
$\Delta H_m^\circ$	: enthalpie standard de fusion du matériau 100% cristallin
$H$	: enthalpie
$T_f, T_m$	: température de fusion
$T_c$	: température de cristallisation
$T_g$	: température de transition vitreuse
$\chi_c$	: taux de cristallinité
$E'$	: module de conservation (mesuré en traction dynamique)
$E''$	: module de perte (mesuré en traction dynamique)
$G'$	: module de conservation (mesuré en cisaillement dynamique)
$G''$	: module de perte (mesuré en cisaillement dynamique)
$\%_{ee}$	: excès d'énantiomère (assimilable à la pureté optique OP)
$\tau_a$	: temps caractéristique de relaxation (ou temps de Rouse)
$\tau_b$	: temps caractéristique de rétraction
$\tau_c$	: temps caractéristique de reptation
$\rho$	: densité du matériau
$k$	: constante de Boltzmann
$N_a$	: nombre d'Avogadro
$\rho(r)$	: probabilité de présence ( <i>i.e.</i> probabilité de trouver un atome $j$ distant d'une distance $r$ d'un atome $i$ )
$f$	: fréquence (= $\omega/2\pi$ )
PLA	: Poly(acide lactique)
PA6	: Polyamide 6
PB	: Polybutène
PET	: Poly(Ethylène Terephthalate)
PP	: Polypropylène
PC	: Polycarbonate
PS	: Polystyrène
EVOH	: Copolymère Ethylène-alcool vinylique

---

---

## **Introduction**

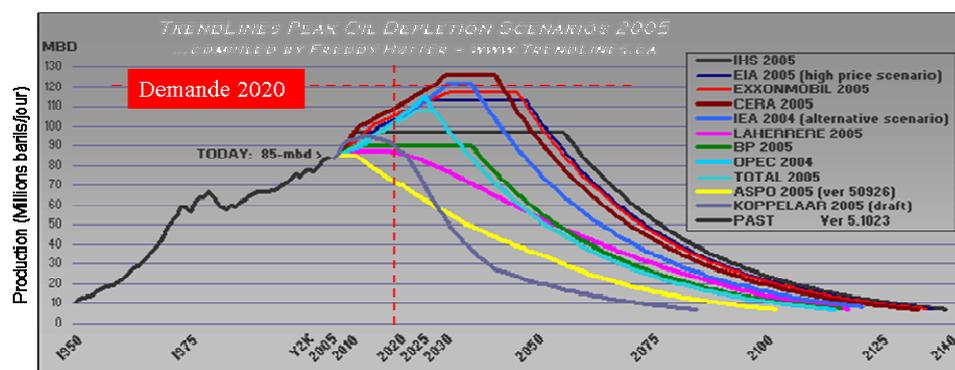
---

---



Les travaux de cette thèse ont eu pour but de caractériser, d'une part la structuration à différents niveaux d'échelle, et d'autre part, les propriétés thermomécaniques d'un polymère biodégradable issu de ressources renouvelables, à savoir, l'acide polylactique (PLA).

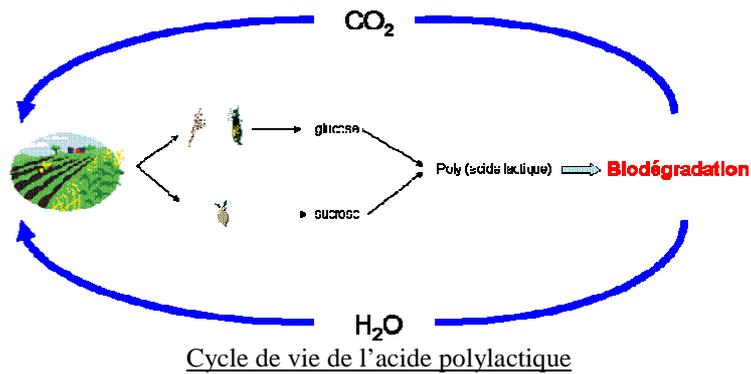
Ce travail s'inscrit dans un contexte sociétal actuel fort de développement durable. Dans le domaine des matériaux polymères, cela se traduit par un effort considérable en matière de recherche et développement de matériaux issus de ressources renouvelables comme par exemple l'acide polylactique, les poly(hydroxy-butyrates) ou les matériaux à base d'amidon. Ce développement de nouveaux matériaux « verts » est en outre motivé par différents aspects. D'une part, d'un point de vue économique, comme le prévoient les analystes, une « crise des ressources fossiles » est prévue dans les dix à vingt prochaines années, période durant laquelle, comme l'illustre la figure ci-dessous, la demande sera supérieure à l'offre. Cela engendrera de fait, une forte augmentation du prix du pétrole, matière première de la majorité des polymères de commodités utilisés à l'heure actuelle.



Evolution de la production et de la demande de pétrole

En outre, d'un point de vue écologique, les matériaux issus de ressources fossiles posent également problème. En effet, une fois utilisés, leur dégradation prend plusieurs centaines d'années, leur destruction est très coûteuse, et qui plus est, a un bilan carbone largement négatif. Dans ce contexte, le développement de ces nouveaux matériaux s'inscrit également dans un désir marqué de valorisation des ressources végétales et des sous produits de l'industrie agro-alimentaire. Cette initiative est fortement soutenue par les politiques des différents pays avec par exemple la mise en place d'une éco-taxe sur les polyoléfines en Allemagne ou l'interdiction des sacs plastiques issus de ressources fossiles en France à partir de 2010.

Parmi tous les biomatériaux potentiellement utilisables industriellement, l'acide polylactique est l'un des candidats les plus prometteurs. En effet, comme l'illustre le schéma ci-dessous ce matériau, issu des ressources agricoles, est biodégradable et totalement renouvelable.



De plus, le PLA a des propriétés mécaniques très correctes et peut être envisagé comme remplaçant du polyéthylène téréphtalate qui est très largement utilisé dans l'industrie alimentaire.

Néanmoins, même si ce polymère, connu depuis les années 1970 a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, la revue des travaux portant sur le PLA met en évidence un manque de résultats notamment en ce qui concerne sa structuration lors d'une déformation, bien que cet aspect soit très important en perspective d'applications dans le secteur de l'emballage alimentaire. C'est donc dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse qui sera plus particulièrement focalisé sur la caractérisation « multi-échelle » de la structure de ce matériau d'une part à l'état isotrope et d'autre part lorsqu'il est soumis à une sollicitation.

La première partie de ce manuscrit (Chapitres I & II) est consacrée à la présentation du matériau et des techniques expérimentales utilisées ainsi qu'à un état de l'art des différents travaux consacrés à l'évolution structurale induite par déformation du PLA, ceci dans le but de définir précisément le contexte de l'étude.

La seconde partie (chapitre III) est dédiée à la caractérisation des propriétés thermiques du matériau, à l'étude de la cristallisation, ainsi qu'à l'analyse de l'influence du taux de comonomère sur la structure du polymère, avec l'objectif de préciser les relations entre les propriétés du matériau et les arrangements locaux pouvant exister au sein de la phase amorphe.

La caractérisation des propriétés mécaniques du PLA ainsi que l'étude multi-échelle de la structuration du matériau lors d'une sollicitation uni-axiale sont exposés dans le chapitre IV. En outre, un intérêt particulier est porté à l'étude des transformations de phases et à l'influence, d'une part des conditions de sollicitation, et d'autre part du taux de cristallinité initial. Le chapitre V est quant à lui dédié à la caractérisation de l'évolution structurale à une échelle mésoscopique, avec une attention particulière à l'étude des mécanismes de déformation mis en jeu lors de la sollicitation.

A travers le chapitre VI, la structuration du matériau induite lors d'une déformation biaxiale est étudiée et mise en relation avec l'évolution des propriétés thermomécaniques et barrières du matériau.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit regroupera les conclusions qui ont été tirées de ce travail ainsi que ses perspectives.

---

---

## **Chapitre I :**

### **Etude Bibliographique**

---

<b>I.1)</b>	<b>Synthèse de l'acide polylactique.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2)</b>	<b>Structures cristallines du PLA .....</b>	<b>10</b>
<b>I.3)</b>	<b>Influence du taux de D-isomère sur les propriétés thermomécaniques et sur la structure du matériau .....</b>	<b>13</b>
	I.3.a) Influence du taux de D-isomère sur la structure du matériau .....	13
	I.3.b) Influence du taux de D-isomère sur la cristallisation et les propriétés thermiques du PDLLA .....	18
	I.3.c) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés barrières aux gaz du PDLLA .....	21
	<b>I.3.d) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés mécaniques du matériau.....</b>	<b>22</b>
<b>I.4)</b>	<b>Déformation plastique des polymères amorphes.....</b>	<b>22</b>
	I.4.a) Comportement d'un polymère étiré uni-axialement.....	22
	I.4.b) Caractère de la déformation.....	24
	I.4.c) Le cisaillement.....	25
	I.4.d) Le craquelage .....	26
	I.4.e) Compétition entre craquelage et cisaillement.....	27
<b>I.5)</b>	<b>Déformation plastique des polymères semi-cristallins.....</b>	<b>29</b>
	I.5.a) Glissement cristallin .....	29
	I.5.b) Modèle de Peterlin.....	30
<b>I.6)</b>	<b>Relations structure-propriétés des polyesters.....</b>	<b>33</b>
	I.6.a) Relations structure-propriétés du PET .....	33
	I.6.b) Relations structure-propriétés du PLA .....	36
<b>I.7)</b>	<b>Biétirage du PLA .....</b>	<b>38</b>
<b>I.8)</b>	<b>Vieillessement physique du PLA .....</b>	<b>39</b>
	<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>41</b>
	<b>Références .....</b>	<b>42</b>



L'acide polylactique ou les polylactides sont des polymères bien connus pour leur caractère biodégradable et surtout par le fait qu'ils sont issus de ressources renouvelables comme l'amidon de maïs ou de pomme de terre ce qui fait d'eux des polymères « verts ». Leur domaine d'application initial est le secteur du biomédical car, en outre des propriétés citées précédemment, ces polymères sont également biocompatibles et biorésorbables. Ainsi, ils sont largement utilisés pour la fabrication de fils de suture ou d'implants, et plus récemment pour l'encapsulation des molécules actives. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que le PLA est potentiellement utilisable dans certains secteurs de l'emballage [Auras1, Auras2] ou dans le domaine du textile [Sola1].

Dans ce chapitre, nous ferons tout d'abord un état de l'art sur les travaux concernant la caractérisation de la structure du PLA, en particulier, ceux relatifs à l'influence de la composition du matériau sur ses propriétés. Ensuite, les principaux travaux portant sur la déformation des polymères et plus particulièrement sur la déformation des polyesters seront exposés. Enfin, une attention particulière sera portée aux études portant sur les relations structure-propriétés du PLA lors de sollicitations uni ou bi-axiale.

### **I.1) Synthèse de l'acide polylactique**

L'acide polylactique est un polyester aliphatique linéaire thermoplastique. Par abus de langage l'acide polylactique et les polylactides sont généralement confondus car ils ont la même unité de répétition. Néanmoins, en toute rigueur une différence subsiste, l'acide polylactique est synthétisé à partir d'acide lactique alors que les polylactides sont synthétisés à partir du lactide.

Comme cela a déjà été évoqué précédemment, le PLA est un matériau bio-sourcé qui peut être synthétisé à partir de sucre ou de maïs. Ces matières premières sont ensuite transformées par le biais d'une fermentation bactérienne en acide lactique qui constitue la base chimique pour la synthèse du PLA.

A partir de cet acide lactique, deux voies peuvent être envisagées afin d'aboutir au polymère :

- la polymérisation directe de l'acide lactique en acide polylactique par polycondensation conduisant généralement à des polymères de faibles masses molaires, inadaptés pour des applications dans le secteur de l'emballage.
- la dimérisation de l'acide lactique en lactide lui-même polymérisé en polylactide par une ouverture de cycle. Ce procédé a l'avantage de donner des polymères de hautes masses molaires.

Le lactide est un dimère chiral qui possède deux carbones asymétriques. Il est donc possible, comme l'illustre la figure I.1, d'obtenir 3 types de lactides : le LL-lactide, le DD-lactide et le méso-lactide (*i.e.* le LD-lactide).

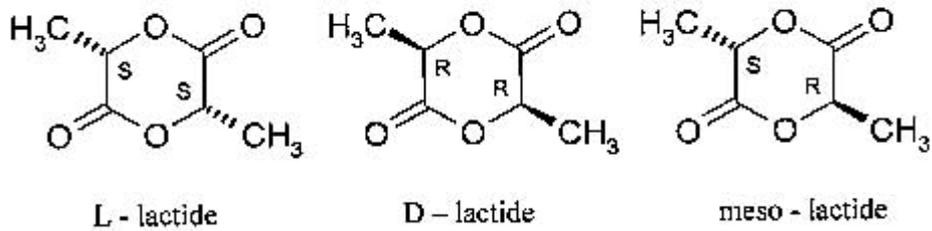


Figure I.1 : Représentation des différents types de lactides

La stéréo-isomérisie du dimère conduit donc à l'obtention de différents types de polylactides :

- les homopolymères des stéréo-isomères purs : le PLLA et le PDLA.
- les copolymères statistiques : les PDLLA.

Ce résultat, déjà rencontré pour d'autres polymères comme le Poly(Hydroxybutyrate), n'est pas sans conséquences sur les propriétés du matériau. En effet, de nombreuses études ont montré que le mode de synthèse utilisé influence fortement la structure du polymère obtenu et donc ses propriétés.

Les deux paramètres principaux conditionnant les propriétés du matériau sont :

- *le taux de comonomère, i.e.* le taux de D-isomère pour un polymère majoritairement L et inversement le taux de L-isomère pour un polymère majoritairement D.
- *le mode de synthèse* comme par exemple le choix du catalyseur qui conditionne la masse molaire ainsi que la stéréorégularité de la chaîne [Grij1].

Le matériau utilisé dans cette étude provient de la société *Natureworks*<sup>®</sup> qui utilise le procédé suivant (figure I.2 [Lunt1]).

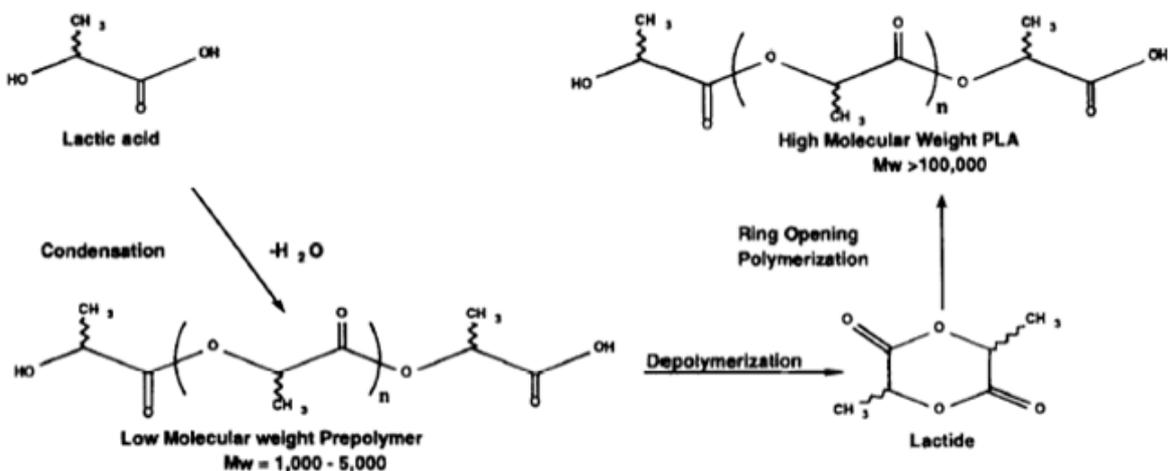


Figure I.2 : Schéma de la synthèse du PLA (Procédé Cargill)

Durant ce procédé, l'acide lactique est tout d'abord polymérisé par polycondensation pour obtenir un acide polylactique de faible masse molaire. Ce dernier est ensuite dépolymérisé en lactide qui sera, lors d'une étape finale, repolymérisé par ouverture de cycle en polylactide de haute masse molaire.

Par soucis de simplicité, bien qu'étant un PDLA, le matériau utilisé dans notre étude sera parfois appelé PLA lorsqu'aucune confusion ne sera possible.

Un autre point qui mérite une attention particulière est celui de la dégradation du PLA. En effet, ce matériau étant biodégradable, il apparaît légitime de se poser la question de sa stabilité dans le temps. Deux processus majeurs ont été rapportés pour la dégradation du PLA. D'une part la dégradation par hydrolyse, processus durant lequel, comme l'illustre la figure I.3, les molécules d'eau présentes au sein du matériau vont couper les chaînes au niveau des liaisons esters et ainsi engendrer une diminution de sa masse molaire [Lunt1].

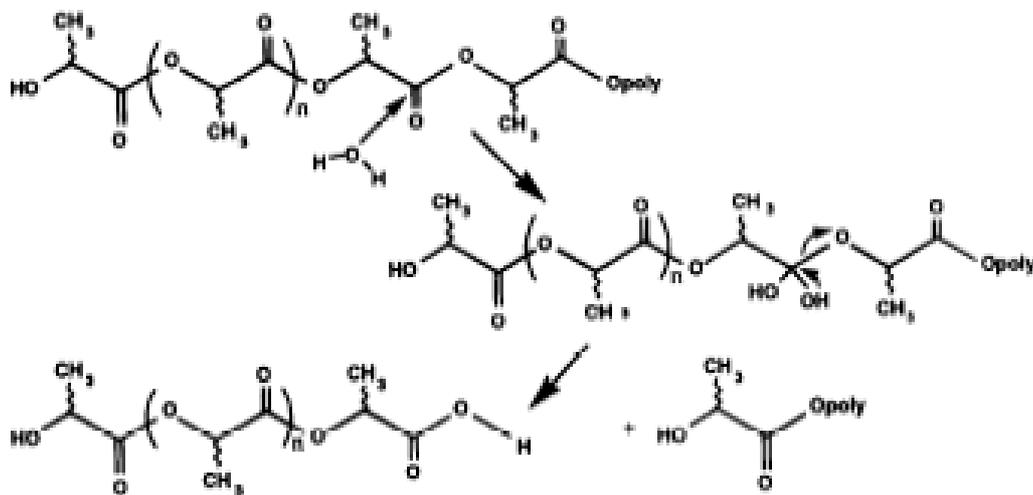


Fig I.3 : réaction d'hydrolyse du PLA

Néanmoins, ce mécanisme est très faiblement activé à température ambiante et son caractère endommageant ne se manifeste que lorsque le matériau est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse.

A titre d'exemple, le tableau I montre que le séchage des granulés de PLA est obligatoire avant sa mise en œuvre sous peine d'entraîner une hydrolyse très marquée [Peur 1].

Temps de residence	PLA non séché	PLA séché
t < 5 min	3.8	2.7
5 < t < 10 min	4.7	2.7
t > 10 min	7.2	2.6

Tableau I : Indice de fluidité pour un PLA extrudé avant et après séchage (mesures réalisées sous une charge de 2 kg à 200°C)

En effet, il apparaît clairement que pour un PLA non séché l'augmentation du temps de séjour en extrudeuse conduit à une augmentation de l'indice de fluidité qui peut être directement

mise en relation avec une diminution de la masse molaire. Au contraire, ce même PLA préalablement séché conserve un indice de fluidité constant ce qui montre l'absence d'hydrolyse durant le temps de l'expérience.

L'autre processus de dégradation du PLA est la biodégradation, c'est-à-dire la décomposition enzymatique dont les produits de réaction sont l'eau et le CO<sub>2</sub> [Cai1]. Il est évident que ce second type de dégradation se fait en milieu très spécifique.

Par conséquent, dans des conditions « normales » de stockage ou d'utilisation, la stabilité du PLA n'est pas remise en cause et garantit les propriétés d'usage du matériau pour des applications dans le secteur de l'emballage. C'est dans ce contexte qu'est réalisé le présent travail.

## **I.2) Structures cristallines du PLA**

Le PLA, comme de nombreux polymères semi-cristallins, est polymorphe. Les différentes phases cristallines de ce polymère présentées ici ont été déterminées à partir d'études sur l'homopolymère PLLA.

- **La phase  $\alpha$  :**

En se basant sur une analyse conformationnelle du PLA, De Santis et Kovacs [Sant1] furent les premiers à donner une représentation de cette forme cristalline orthorhombique en 1968. Cette représentation fut par la suite vérifiée expérimentalement par Hoogsteen et al. [Hoog1] qui, par diffraction électronique, raffinèrent la structure. Cette forme cristalline  $\alpha$ , de paramètres de maille  $a = 10.6 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.1 \text{ \AA}$  et  $c = 28.8 \text{ \AA}$ , appartient au groupe d'espace  $P2_12_12_1$ ,  $c$  étant l'axe de chaîne. Concernant la conformation des chaînes macromoléculaires au sein de la maille, il existe deux représentations. La première propose que les chaînes adoptent une conformation hélicoïdale « pure »  $10_7$  très régulière [Sant1, Hoog1]. La seconde, représentée sur la figure I.4, propose plutôt une conformation des chaînes en hélices distordues, de pas  $10_3$ , qui permettrait des interactions entre les groupes méthyles [Alem1, Koba1, Sasa1]. A l'heure actuelle, la seconde représentation semble décrire le mieux la réalité. La masse volumique calculée de cette phase est de  $1.26 \text{ g.cm}^{-3}$  [Sasa1].

Zhang et al. [Zhan1] ont récemment mis en évidence l'existence d'une phase  $\alpha'$ , considérée comme une phase  $\alpha$  distordue, qui adopte une conformation  $10_3$  semblable à la phase  $\alpha$ , mais dans un arrangement latéral différent. La phase  $\alpha'$  a été obtenue lors de la cristallisation thermique de PLLA à « basse » température, *i.e.* au dessous de  $120^\circ\text{C}$ . Cette phase  $\alpha'$  se retransforme ensuite en phase  $\alpha$  lorsqu'elle est chauffée à des températures supérieures à  $130^\circ\text{C}$ .

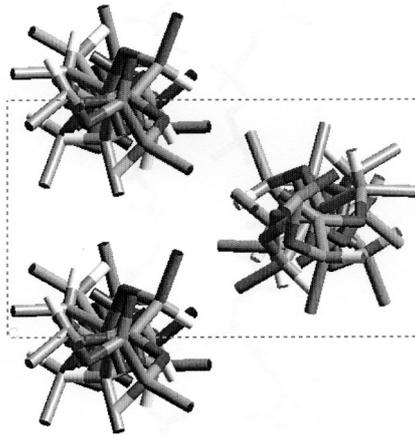


Fig I.4 : Représentation de la maille cristalline  $\alpha$  du PLLA (D'après [Sasa1])

- **La phase  $\beta$  :**

L'existence de cette phase fut reportée pour la première fois par Eling et al. en 1982 [Elin1]. La phase  $\beta$  a ensuite été obtenue par étirage de fibres de PLLA à haute température et haute vitesse par Hoogsteen et al. qui déterminèrent sa structure en 1990 [Hoog1]. Il s'agit d'une maille orthorhombique de paramètres  $a = 10.31 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.21 \text{ \AA}$  et  $c = 9 \text{ \AA}$ . Cette maille contient 6 chaînes macromoléculaires en conformation hélicoïdale  $3_1$ . Néanmoins une description plus récente de la forme  $\beta$ , représentée sur la figure I.5, proposée par Puiggali et al. [Puig1] prenant en compte la frustration de l'hélice, semble plus réaliste, à savoir une structure frustrée de 3 hélices  $3_2$  dans une maille trigonale de paramètres  $a = b = 10.52 \text{ \AA}$  et  $c = 8.8 \text{ \AA}$  capable d'accueillir l'orientation aléatoire haut ou bas des chaînes voisines. La masse volumique calculée de cette phase est de  $1.26 \text{ g.cm}^{-3}$  [Briz1] et la masse volumique mesurée est de  $1.29 \text{ g.cm}^{-3}$  [Elin1].

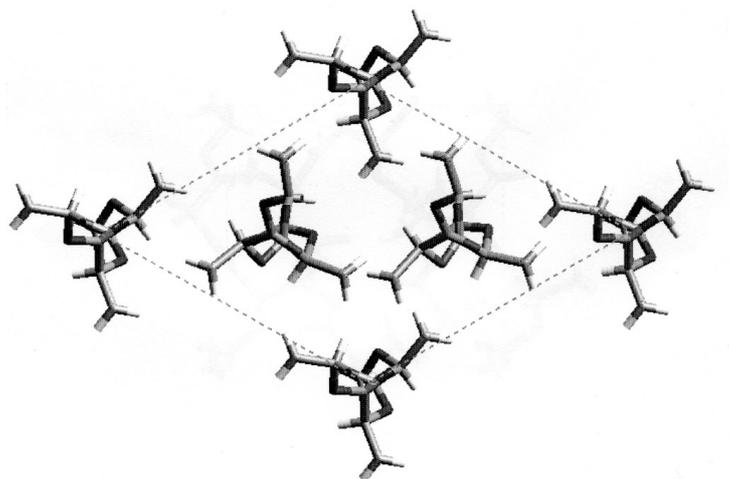


Fig I.5 : Représentation de la maille cristalline  $\beta$  du PLLA (D'après [Puig1])

- **La phase  $\gamma$  :**

Cette phase a été obtenue en 2000 par Cartier et al. [Cart1] par cristallisation épitaxiale de chaînes de PLLA. La forme  $\gamma$  est décrite par une maille orthorhombique de paramètres  $a = 9.95 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.25 \text{ \AA}$  et  $c = 8.8 \text{ \AA}$  et de groupe d'espace  $P2_1$ ,  $c$  étant l'axe de chaîne. Cette maille est composée de 2 chaînes macromoléculaires adoptant une conformation hélicoïdale  $3_1$ .

- **La forme stéréo-complexe :**

Cette phase est formée lors de la cristallisation d'un mélange d'homopolymères PLLA et PDLA. Les premières évidences de la stéréocomplexation du PLA ont été rapportées par Ikada et al. en 1987 [Ikad1]. La structure de cette forme cristalline a été définie par Okihara et al. [Okih1] comme étant une maille triclinique de paramètres  $a = 9.16 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.16 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.7 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 109.2^\circ$ ,  $\beta = 109.2^\circ$  et  $\gamma = 109.8^\circ$  de groupe d'espace  $P_1$  avec des chaînes en conformation hélicoïdale  $3_1$ . La particularité de cette phase est son point de fusion supérieur d'environ  $50^\circ\text{C}$  à celui des phases précédemment décrites. Cette augmentation de la température de fusion a été attribuée à la présence de liaisons «hydrogène» entre le groupement méthyl et l'oxygène latéral d'une chaîne adjacente au sein de la maille [Zhan2]. La masse volumique calculée est de  $1.21 \text{ g.cm}^{-3}$  [Briz1] et la masse volumique mesurée est de  $1.24 \text{ g.cm}^{-3}$  [Okih1].

Les figures I.6.a et I.6.b représentent les profils d'intensités obtenus en diffraction des rayons X pour les formes cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  ainsi que  $\alpha$  et  $\alpha'$  respectivement. Il apparaît que les profils d'intensité de ces différentes phases cristallines présentent de grandes similitudes. Par conséquent, l'étude par diffraction des rayons X des modifications de la structure cristalline de différents types de PLA en fonction des traitements thermomécaniques devra être faite avec précaution de manière à identifier les raies spécifiques.

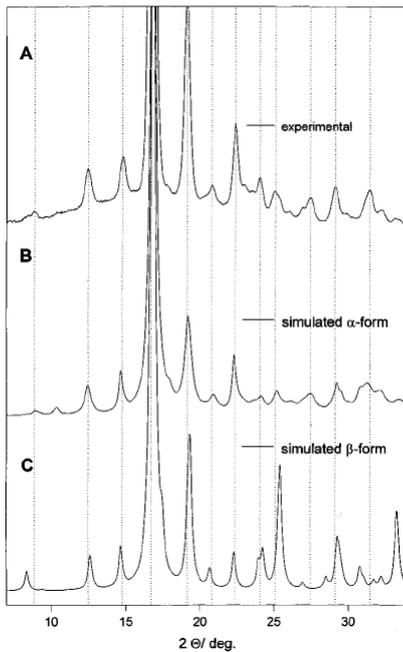


Fig I.6.a : Profils d'intensités des formes cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  (d'après [Briz1])

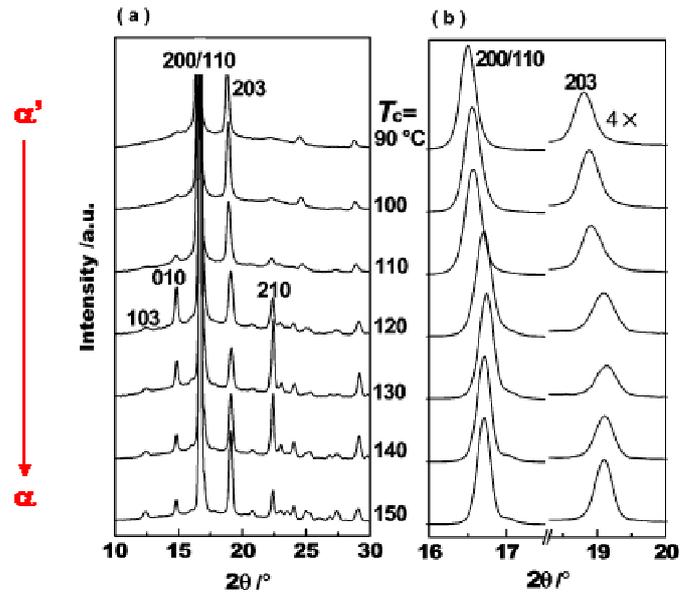


Fig I.6.b. : Profils d'intensités des formes cristallines  $\alpha$  et  $\alpha'$  (d'après [Zhan1])

Les formes cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  sont toutefois facilement discriminables par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). En effet, la phase  $\alpha$  possède une bande de vibration caractéristique située à  $921 \text{ cm}^{-1}$  [Cohn1] alors que la phase  $\beta$  possède une bande de vibration caractéristique à  $908 \text{ cm}^{-1}$  [Sawa1]. Par contre il n'existe aucune différence claire entre les spectres IRTF des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  permettant une discrimination facile de ces deux phases [Zhan2].

### I.3) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés thermomécaniques et sur la structure du matériau

*Dans cette partie nous aborderons l'effet du taux de D-isomère dans un PDLA majoritairement composé de L-isomères. Il est entendu que des résultats analogues sont obtenus concernant l'effet du taux de L-isomère dans un polymère majoritairement constitué de D-isomère.*

#### I.3.a) Influence du taux de D-isomère sur la structure du matériau

Comme précédemment mentionné, le PLA est issu d'un dimère chiral et il est donc possible d'obtenir des copolymères ayant un taux de D-isomère variable ainsi que différentes propriétés suivant la structure des dimères utilisés lors de la synthèse. Nous nous limiterons ici à l'étude des copolymères statistiques de PDLA.

Les copolymères statistiques de PDLLA sont généralement définis par leur excès d'énantiomère (%*ee*) défini par la relation :

$$\%ee = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \quad (\text{eq1})$$

Où [L] et [D] représentent les concentrations molaires en isomères L et D. De nombreuses études ont eu pour but de mesurer l'influence du taux de comonomère sur l'architecture de la chaîne. En comparant les différentes études de la littérature, il apparaît tout d'abord que le mode de synthèse (catalyseur, température, solvant...) joue un rôle déterminant sur l'architecture du matériau comme c'est le cas pour tous les polymères à monomère chiral. Par exemple, Grijpma et al. [Grij1] ont montré que les propriétés d'un PDLLA mais également celles d'un PLLA varient fortement en fonction du type de catalyseur utilisé. Ceci montre donc que l'excès d'énantiomère (%*ee*) n'est pas le seul paramètre permettant de rendre compte des propriétés du matériau et qu'il faut donc être très prudent lors de la comparaison de résultats issus de différentes études.

Afin d'étudier la répartition de l'isomère D le long de la chaîne, Chabot et al. [Chab1] ont étudié la configuration des chaînes de PLA avec différents taux de D-isomères synthétisés à partir de LL et méso lactides par RMN. Ces auteurs ont montré que le procédé de polymérisation par ouverture de cycle suivait préférentiellement un mécanisme par addition de paires sauf dans le cas de copolymères avec un fort taux de comonomère où un écart à la loi était observé. Cet écart a été attribué à un mécanisme de trans-estérification durant la réaction de polycondensation.

Autrement dit, leurs résultats ont permis de montrer que :

- la polymérisation par ouverture de cycle du lactide dans les conditions utilisées permet d'obtenir un copolymère statistique.
- la tacticité de la chaîne est intimement liée au taux de D-isomère à savoir qu'un PLLA sera isotactique alors qu'un PDLLA (50/50) sera atactique, l'origine étant la chiralité du dimère comme l'illustre le schéma de la figure I.7 où sont représentées les architectures des chaînes macromoléculaires obtenues en fonction du dimère utilisé.

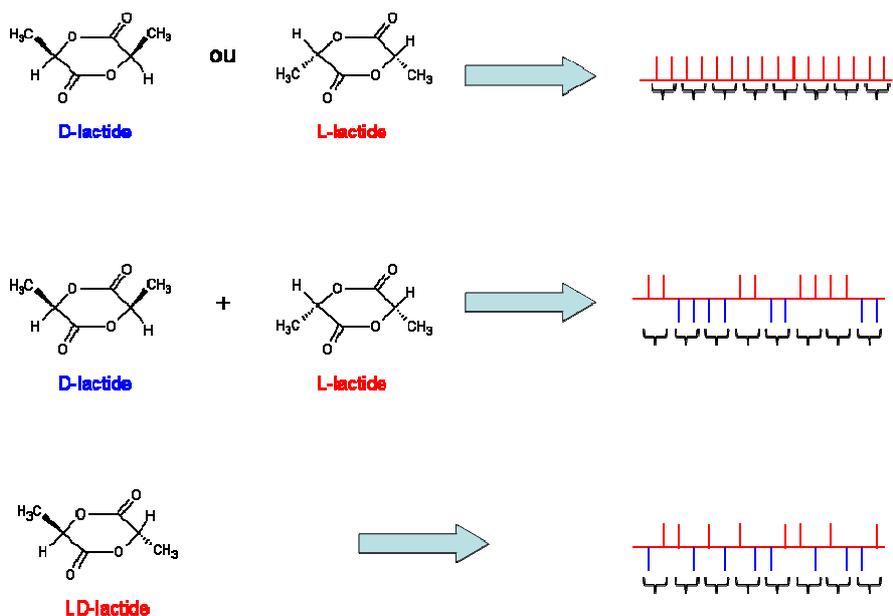


Fig I.7 : Illustration des structures obtenues en fonction du dimère utilisé au départ

Ces résultats ont été confirmés par la suite par Urayama et al. [Uray 1] qui, en utilisant la même méthode que les précédents auteurs, ont évalué l'influence du taux de D-isomère sur la tacticité du polymère. Les résultats, présentés sur la figure I.8, montrent l'évolution du pourcentage des diades isotactiques (mm) et syndiotactiques (rr) le long de la chaîne en fonction de l'excès d'énantiomère. Les courbes présentées sur cette figure pour la synthèse du PDLLA montrent une répartition statistique de Bernoulli des unités monomères c'est-à-dire à un mécanisme d'addition de paires comme l'indique la bonne corrélation entre la théorie et l'expérience.

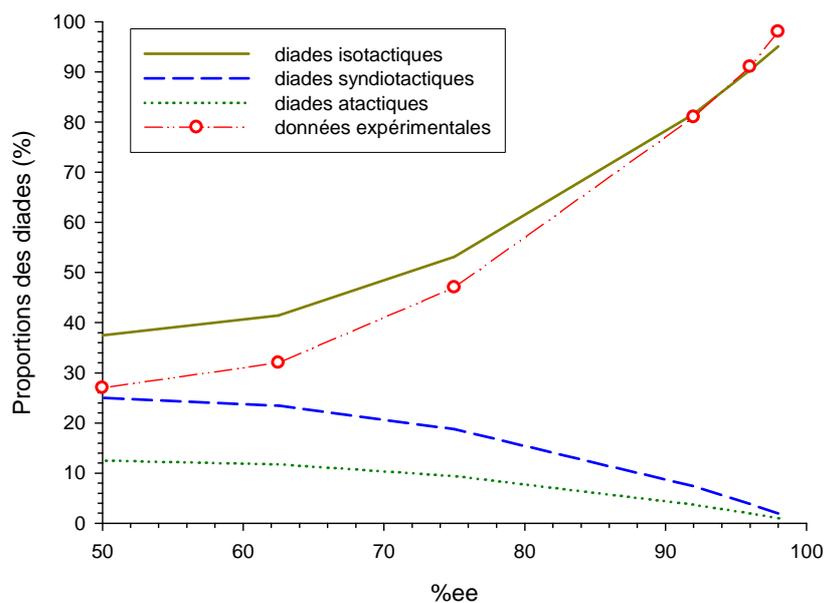


Fig I.8 : Evolution de la proportion des diades en fonction de l'excès d'énantiomère

Il apparaît donc que l'augmentation du taux de comonomère diminue le nombre de diades isotactiques et augmente le nombre de diades syndio et atactiques. C'est principalement cette évolution de la tacticité qui, comme il en sera discuté par la suite, conditionne les propriétés du matériau.

Parallèlement de nombreuses études comme par exemple celle de Cornelis et al. [Corn1] ont montré que l'augmentation du taux de comonomère entraînait une diminution du rapport caractéristique de la chaîne  $C_\infty$  défini par :

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} C_n = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} \quad (\text{eq2})$$

Avec  $\langle r^2 \rangle_0$  l'écart quadratique moyen entre les deux extrémités de la chaîne,  $n$  le nombre de segments qui composent la chaîne et  $l$  leur longueur.

Ce rapport caractéristique de la chaîne donne des informations sur la structure et la compacité de la pelote, en particulier sur sa capacité intrinsèque à l'enchevêtrement. En effet, on peut imaginer que suivant la tacticité de la chaîne celle-ci pourra plus ou moins facilement se replier sur elle-même. La diminution de  $C_\infty$  observée ici montre donc que l'introduction des unités D-isomères le long de la chaîne entraîne un repliement de celle-ci sur elle-même. Le rapport caractéristique  $C_\infty$  est une donnée très utile dans le contexte d'une étude sur les propriétés mécaniques car il rend compte du comportement ductile ou fragile qu'aura le matériau : un polymère de  $C_\infty$  faible aura un comportement ductile alors qu'un polymère de  $C_\infty$  élevé sera plutôt fragile [Grij1].

En se basant sur les travaux de Chabot précédemment exposés, Tsuji et al. [Tsuji1] ont pu calculer la longueur des séquences L isotactiques. Les résultats, présentés sur la figure I.9, montrent logiquement une décroissance très rapide de la longueur des séquences isotactiques de L-PLA avec l'augmentation du taux de comonomère D.

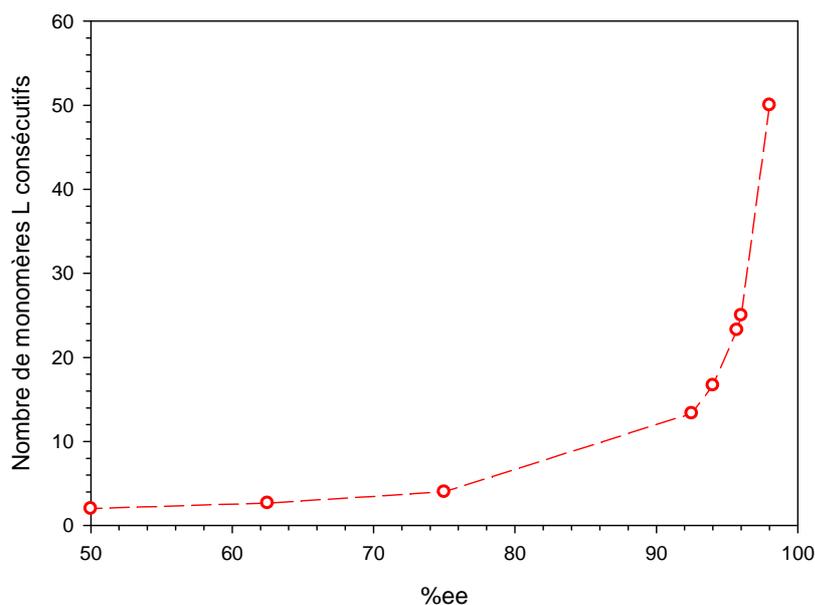


Fig I.9 : Evolution de la longueur moyenne des segments isotactiques L en fonction du taux de comonomère D

Ce résultat permet d'expliquer certaines propriétés du PLA notamment, comme nous le verrons par la suite, son comportement en cristallisation. En effet, sachant que seuls les segments isotactiques sont capables de cristalliser, le taux de comonomère aura une forte influence sur la taille des cristaux ainsi que sur le taux de cristallinité maximal.

Toujours dans le but de mieux caractériser l'influence du taux de comonomère sur la conformation des chaînes macromoléculaires, Urayama et al. [Uray1] ont étudié l'évolution des spectres IRTF de différents PLA. Le changement d'intensité des bandes « amorphes » situées à  $1265\text{cm}^{-1}$ ,  $1210\text{cm}^{-1}$  et  $1180\text{cm}^{-1}$  avec la composition du copolymère indique clairement une évolution de la structure de la chaîne. En se basant sur l'attribution des bandes de vibration [Kist1], ainsi que sur la caractérisation des propriétés thermiques des matériaux [Uray2], ces auteurs ont proposé que les segments L-LA qui composent la chaîne macromoléculaire peuvent, lorsqu'ils ont une taille suffisante, adopter une conformation hélicoïdale. En effet, dans le cristal, les chaînes de PLA sont en conformation hélicoïdale ce qui laisse à penser que cette conformation est la plus stable pour la macromolécule et donc que l'on peut retrouver ce type de conformation dans l'état amorphe vitreux sur de petites longueurs de chaînes. La conformation hélicoïdale des segments constitués d'un enchainement de monomères L est interrompue dès lors qu'un monomère D est introduit. Il en résulte que l'augmentation du taux de D-isomère tend à détruire la conformation hélicoïdale. Néanmoins, jusqu'à présent, aucune confirmation expérimentale n'a été apportée à cette hypothèse.

### I.3.b) Influence du taux de D-isomère sur la cristallisation et les propriétés thermiques du PDLLA

Les travaux précédemment décrits ont permis de mettre en évidence que la composition des copolymères PDLLA modifie la conformation des chaînes. Cela n'est pas sans conséquence sur les propriétés thermiques du matériau comme l'on montré par exemple Urayama et al. [Uray2]. En particulier, la température de transition vitreuse diminue avec l'augmentation du taux de D-isomère, depuis 61°C pour un PLLA jusqu'à 50.4°C pour un PDLLA racémique, c'est-à-dire contenant 50% de D-isomère. De manière surprenante, parallèlement à cette diminution de Tg, les auteurs ont mesuré une augmentation de la densité du matériau avec l'augmentation du taux D-isomère. Ces deux observations paraissent contradictoires puisque une augmentation de la densité et donc une diminution du volume libre du matériau entraîne généralement une augmentation de la température de transition vitreuse. Pour expliquer ces observations, les auteurs ont proposé un modèle basé sur les modifications conformationnelles discutées précédemment. Considérant que les segments en hélice occupent un volume plus important que des segments en conformation plane, une augmentation du taux de D-isomère se traduit par une augmentation de la densité du matériau comme illustré sur la figure I.10 ([Uray2]). Parallèlement, l'augmentation de Tg serait due au fait que les hélices sont plus stables que les segments planaires et donc plus difficiles à mettre en mouvement.

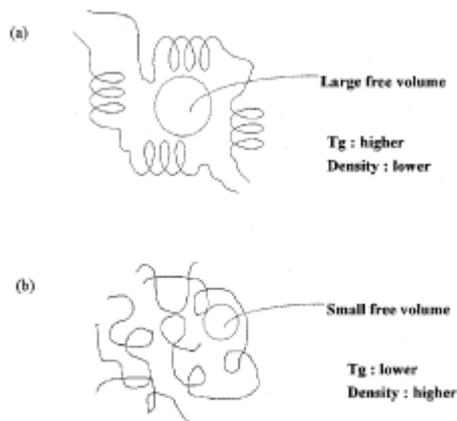


Figure 7. Plausible microstructures of (a) L-rich and (b) racemic PLA.

Fig I.10 : Illustration de la conformation de chaîne adoptée par un matériau avec (a) un faible taux de D-isomère et (b) avec un taux de D-isomère important (D'après [Uray2])

Il a également été observé que la température de fusion des PDLLA chute fortement avec l'augmentation du taux de D-isomère. Il existe néanmoins beaucoup de disparités dans les données expérimentales de la littérature sûrement dues aux différences de masses molaires des divers matériaux ainsi que de leur mode de synthèse utilisés qui peuvent différer. En effet, dans l'étude d'Urayama et al., cette température chute de 176°C à 153°C lorsque le taux de D-isomère passe de 1% à 4%. Au contraire dans une autre étude [Sara1], Sarasua et al. ont

rapporté un point de fusion d'environ 174°C pour un PLLA, pouvant chuter jusqu'à 105°C pour un PDLLA contenant 25% de D-isomère.

Les travaux menés par Huang et al. [Huan1] et complétés par ceux de Baratian et al. [Bara1] ont permis d'apporter des éléments de réponse quand à cette diminution de la température de fusion des copolymères. Pour les polymères semi-cristallins, en général, la température de fusion est directement liée à l'épaisseur des lamelles par la loi de Gibbs-Thomson :

$$T_m = T_m^0 \left[ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \cdot l_c} \right]$$

Où  $T_m$  est la température de fusion observée,  $l_c$  l'épaisseur des lamelles cristallines,  $\sigma_e$  l'énergie de surface des lamelles et  $T_m^0$  la température de fusion à l'équilibre thermodynamique du matériau, cette dernière pouvant être déterminée grâce à l'approche d'Hoffman-Weeks.

Les différents auteurs cités ci-dessus ont cherché à vérifier si la diminution de la température de fusion des PDLLA était uniquement liée à une diminution de la taille des lamelles cristallines ou si d'autres aspects pouvaient intervenir.

En effet, dans le cas des copolymères statistiques, la température de fusion à l'équilibre  $T_m^0$  est fonction du taux de comonomère selon l'équation de Flory :

$$\Delta H_m^0 \left( \frac{1}{T_m'} - \frac{1}{T_m^0} \right) = -R \ln X_L$$

où  $T_m'$  est la température de fusion à l'équilibre du copolymère,  $T_m^0$  la température de fusion à l'équilibre de l'homopolymère,  $\Delta H_m^0$  l'enthalpie standard de fusion,  $X_L$  la fraction molaire d'unités L cristallisables et R la constante des gaz parfaits.

La détermination de différents paramètres des équations précédentes par DSC et diffusion des rayons X a permis à ces auteurs de montrer que :

- $\sigma_e$  diminue avec l'augmentation du taux de co-monomère.
- la  $T_m^0$  des copolymères présente un écart significatif à la loi de Flory, à savoir que  $T_m^0$  théorique est supérieur à  $T_m^0$  mesurée.

Concernant la diminution de  $\sigma_e$ , celle-ci traduit une augmentation du nombre de "défauts" à la surface des lamelles lorsque le taux de comonomère est important. Les auteurs expliquent cette observation par le fait que les unités D-LA sont rejetées à l'extérieur de la maille

cristalline et constituent donc des « défauts » à la surface des lamelles ce qui diminue l'énergie de surface de ces dernières.

D'autre part, concernant la valeur de  $T_m^0$  qui est inférieure à la valeur théorique, les auteurs proposent qu'une certaine proportion de défauts peut être incluse dans le cristal ce qui diminuerait donc la valeur de la température de fusion à l'équilibre. En effet on peut penser que des unités de D-LA arrivent ponctuellement à intégrer la maille cristalline créant un défaut qui implique cette diminution de la température  $T_m^0$ . Ce type de comportement a par ailleurs déjà été rapporté dans le cas copolymères éthylène-propylène pour lesquels une forte proportion des motifs propylènes parvient à s'introduire dans la maille cristalline du polyéthylène [Gauc2]. Cette conclusion semble confirmée par les travaux de Zell et al. [Zell1] et de Fischer et al. [Fisc1] qui ont mis en évidence par RMN l'existence de défauts dans les cristaux de PDLA semi-cristallins.

De nombreux travaux ont également porté sur l'impact du taux de co-monomère sur la cinétique de cristallisation du PLA et sur la structure cristalline induite. Le premier point est que l'augmentation du taux de comonomère diminue drastiquement le taux de cristallinité maximal atteignable comme l'on montré les travaux de Baratian et al [Bara1] ainsi que ceux de Huang et al. [Huang1]. Ces derniers se sont intéressés à l'influence du taux de comonomère sur la cristallisation du polymère et la structure cristalline résultante. Deux types de PDLA ont été étudiés, l'un synthétisé à partir de LL et LD lactides et l'autre issu de LL et DD lactides, le but étant de faire varier la longueur des séquences de L-PLA au sein de la chaîne macromoléculaire.

Les résultats obtenus montrent que, quel que soit le type de lactide utilisé lors de la synthèse, le taux de cristallinité maximal diminue avec l'augmentation du taux de comonomère. En effet, un PLLA peut cristalliser à hauteur de 65% alors qu'un PDLA contenant 6% de D-isomère ne peut dépasser un taux de cristallinité d'environ 25%, et ce dernier devient même nul pour un taux de 10% de D-isomère [Uray1]. Les valeurs critiques de taux de D-isomères pour lesquels aucune cristallisation du matériau n'est observée varient notablement suivant les auteurs, du fait que les procédés de synthèse utilisés sont différents selon les travaux (monomères utilisés, catalyseur...) et que ces derniers influent énormément sur la stéréorégularité de la chaîne, comme cela a déjà été discuté précédemment.

De plus, à taux de comonomère équivalent, le taux de cristallinité maximum pour un PDLA synthétisé à partir de DD lactide est supérieur à celui d'un matériau synthétisé à partir de méso lactide ce qui montre l'importance de l'arrangement des « défauts » (*i.e.* des unités D-isomères) le long de la chaîne sur les propriétés du polymère. Finalement, le taux de D-isomère a également un effet marqué sur la vitesse de croissance des sphérolites ainsi que sur l'épaisseur des lamelles, celles-ci diminuant avec l'augmentation du taux de D-PLA.

De nombreux travaux ayant pour but d'étudier la cristallisation du PLLA ont montré que pour certaines conditions de cristallisation, un double pic de fusion est observé sur les thermogrammes DSC lors de la fusion des cristaux.

Afin d'expliquer l'origine de ce phénomène, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- ces pics de fusion multiples sont une conséquence du polymorphisme du matériau et correspondent donc à la fusion de cristaux de structures cristallines différentes. En particulier, pour le PLA, la phase  $\beta$  a une température de fusion inférieure d'environ 10°C à celle de la phase  $\alpha$  [Hoog1].
- il existe deux morphologies de cristaux comme par exemple des cristaux lamellaires et des cristaux de type « micelles frangées » qui auraient des températures de fusion différentes pour des raisons entropiques.
- des cristaux initialement défectueux peuvent fondre prématurément et recristalliser immédiatement durant la chauffe en DSC, puis fondre à nouveau à une température plus élevée.

Dans le cas de la cristallisation thermique du PLA ce double pic de fusion est généralement expliqué par la présence de cristaux défectueux pouvant être créés à basse température de cristallisation, ces derniers étant capables de recristalliser lors d'une chauffe pour former des cristaux plus parfaits [Lore1, Ling1, Ling2, Shie1, Yasu1, Yasu2]. Néanmoins, une récente étude de Zhang et al. sur le PLLA semble contredire cette hypothèse [Zhan1]. En effet, ces auteurs ont montré que pour des températures de cristallisation inférieures à 120°C, le PLLA cristallise sous une forme  $\alpha'$  qui se réorganise par la suite en forme  $\alpha$  lors de la chauffe. Les pics de fusion multiples observés pourraient donc également être dus à un changement de phase et pas uniquement à une réorganisation structurale des cristaux défectueux. Il est à noter que le phénomène de fusion multiple n'a jamais été étudié dans le cas de PDLA. Enfin, toujours concernant la cristallisation du PLLA, des travaux de Tsuji et al. [Tsuji2] ont montré que le stéréocomplexe cristallin, formé à partir d'un mélange équimolaire de PLLA et de PDLA, pouvait être agent nucléant du PLLA et ainsi accélérer sa cinétique de cristallisation : la présence de 1 à 3% de stéréocomplexe permet d'augmenter la vitesse de cristallisation de l'homopolymère d'un facteur 2.

### [1.3.c\) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés barrières aux gaz du PDLA](#)

Le PLA présente de nombreuses propriétés requises pour des applications dans le secteur de l'emballage [Aura1]. En effet, même si ces propriétés barrières aux gaz sont légèrement moins bonnes que celle du PET, ces dernières sont proches de celles observées pour le polystyrène ou le LDPE et sont donc tout à fait acceptables pour ce type d'application. Par ailleurs, les travaux de Lehermeier et al. [Lehe1] ont montré que le taux de comonomère, pour de faibles proportions, n'influçait pas les propriétés barrières du matériau. En effet, aucune différence notable n'est observée au niveau des coefficients de perméation de matériaux amorphes au dioxygène, au diazote, au dioxyde de carbone ainsi qu'au méthane lorsque le taux de D-PLA est compris entre 2 et 5% alors que des changements structuraux importants se produisent dans cette gamme de composition.

### I.3.d) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés mécaniques du matériau

Même si peu de travaux traitent des propriétés mécaniques du PLA il a été observé que le taux de comonomère aussi bien que le mode de synthèse ont une incidence significative. En effet, des variations du simple au double de la contrainte au seuil d'écoulement ainsi que de l'élongation à rupture ont été rapportées pour des PLLA synthétisés à partir de différents catalyseurs et contenant différents taux de comonomères[Grij1].

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que c'est l'incidence du taux de D-isomère sur la structure du copolymère qui affecte les propriétés thermomécaniques du PLA. Néanmoins, bien que de nombreux travaux aient été menés sur l'évolution structurale liée à la variation du taux de comonomère, et qu'un modèle structural aient été proposé par Urayama et al., il n'existe à l'heure actuelle aucune validation de celui-ci et aucune corrélation directe entre la modification de la structure et les propriétés du copolymère.

Des études complémentaires s'avèrent nécessaires afin de mieux évaluer l'effet de la composition du PDLLA sur ses propriétés mécaniques. Plus particulièrement, la corrélation entre la diminution du  $C_{\infty}$ , et les propriétés mécaniques suite à l'augmentation du taux de D-isomère devraient permettre d'apporter des éléments de réponse sur l'évolution structurale induite par la déformation.

## **I.4) Déformation plastique des polymères amorphes**

### I.4.a) Comportement d'un polymère étiré uni-axialement

Dans cette partie nous aborderons la question de la déformation des polymères et plus particulièrement des polymères amorphes car, à l'état initial, le matériau de l'étude fait partie de cette classe de matériaux. La figure I.11 illustre le comportement typique en déformation uni-axiale d'un polymère vitreux.

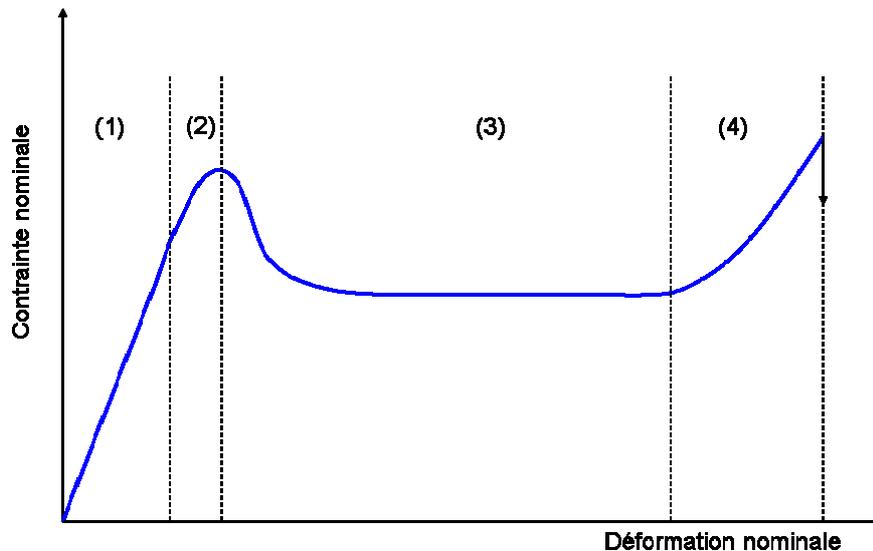


Fig I.11 : Courbe contrainte-déformation typique d'un polymère vitreux étiré au voisinage de  $T_g$

Sur cette courbe on peut distinguer quatres domaines :

- Le domaine élastique (1) où la contrainte est linéairement proportionnelle à la déformation d'un facteur  $E$  appelé module d'Young ( $\sigma = E.\epsilon$ ). Durant ce stade, les déformations sont homogènes et instantanément réversibles. Typiquement les valeurs du module d'Young pour un polymère solide sont de l'ordre de quelques GPa alors qu'elles sont de l'ordre de la centaine de GPa pour un acier et de quelques MPa pour un élastomère.
- Le domaine viscoélastique (2) où la contrainte n'est plus linéairement proportionnelle à la déformation. Ce stade est dû au caractère visqueux des matériaux macromoléculaires. Durant ce stade, la réversibilité des déformations n'est plus instantanée mais différée dans le temps.
- Le domaine plastique (3) où les déformations appliquées sont irréversibles. Ce domaine débute au seuil d'écoulement et peut être suivi d'une chute de la contrainte, comme c'est le cas dans l'exemple présenté, qui est en fait la conséquence d'un effet géométrique liée à l'apparition d'une striction comme illustré sur la figure I.12. Ce phénomène de striction, généralement rencontré lors de l'étirage de polymères au dessous de leur température de transition vitreuse, correspond à la localisation de la déformation qui n'est plus homogène contrairement aux stades précédents ((1) & (2)).
- Le domaine plastique (4) où la contrainte reprend une progression croissante avec la déformation après que la striction se soit propagée à toute l'éprouvette de traction.

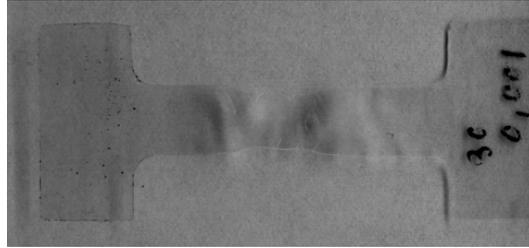


Fig I.12 : Photographie d'une striction obtenue sur un échantillon de PLA déformé à  $T < T_g$

Le stade plastique et le stade de durcissement induisent de forts changements au niveau de la structure du matériau. Dans le stade (3), durant lequel la déformation s'effectue à contrainte nominale constante, l'échantillon est le siège de processus de micro-cisaillements plastiques qui se propagent de proche en proche entraînant le développement d'une striction macroscopique. Durant ce stade, les chaînes macromoléculaires initialement sous forme de pelotes, se déplient et s'orientent graduellement selon l'axe de sollicitation. Il s'en suit le stade (4) de durcissement (ou de consolidation) qui témoigne d'un renforcement du polymère. Il est relié structurellement au stade ultime d'extension des chaînes selon l'axe de sollicitation. Dans le cas des polymères vitreux potentiellement cristallisables, ce stade s'accompagne d'une cristallisation induite qui contribue également au renforcement du matériau.

Finalement intervient la rupture du polymère qui procède à partir de différents types de défauts (cavités, craquelures...) nucléés durant la déformation plastique. C'est la combinaison de la contrainte croissante et de la taille critique des défauts qui provoque la rupture du matériau.

#### I.4.b) Caractère de la déformation

La courbe de la figure I.11 illustre le comportement d'un polymère au comportement ductile, c'est-à-dire capable de se déformer plastiquement. Néanmoins, selon les conditions de sollicitation (*i.e.* température, vitesse, mode de déformation...) les polymères ne sont pas nécessairement capables de développer de la plasticité. La rupture peut intervenir à la fin du stade de déformation élastique ou dans la zone viscoélastique sans plasticité. On parle alors de rupture fragile. Le caractère fragile ou ductile est régi principalement par des aspects intrinsèques et extrinsèques au matériau :

- les aspects intrinsèques tiennent à la physico-chimie du matériau (mobilité moléculaire, cristallinité, morphologie...) qui est gouvernée par la structure moléculaire.
- les conditions de sollicitation (température, vitesse d'étirage et mode de déformation) constituent les aspects extrinsèques.

C'est la combinaison des différents paramètres qui va piloter les mécanismes de déformation plastique lors de la sollicitation du matériau et qui de ce fait conditionnera le caractère fragile ou ductile du matériau.

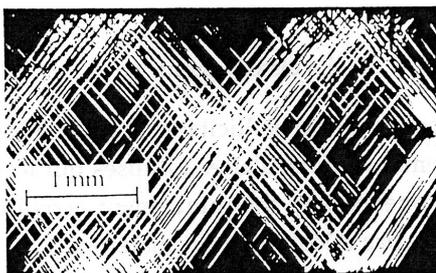
Il existe deux grands types de micro-mécanismes de déformation des polymères solides : le cisaillement et le craquelage.

#### I.4.c) Le cisaillement

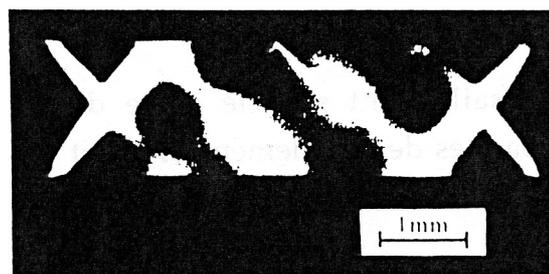
Ce mécanisme est basé sur le phénomène de glissement, activé par la contrainte résolue, maximale à environ  $45^\circ$  de la contrainte principale.

Ce type de mécanisme, bien connu dans le cas des matériaux cristallins, et plus particulièrement dans le cas des métaux, a fait l'objet de nombreuses études. En particulier, concernant les polymères solides, Wu et Li ont mis en évidence que les bandes de cisaillement étaient amorcées sur des sites de concentration de contraintes, c'est-à-dire à partir de défauts présents au sein du matériau, ces derniers pouvant être intrinsèques ou extrinsèques. Ces auteurs ont également mis en évidence deux types de cisaillement [Li1, Li2, Wu1] :

- le cisaillement localisé ou "fine slip" (Fig I.13.a) : matérialisé par des bandes de  $0.3$  à  $3 \mu\text{m}$  de largeur au sein desquelles le taux de déformation des macromolécules est très élevé. Ces bandes se propagent très rapidement mais produisent peu de plasticité et conduisent généralement une rupture fragile du matériau.
- Le cisaillement diffus ou "coarse slip" (Fig I.13.b) : opère par juxtaposition de bandes fines et courtes. Ces dernières se propagent moins vite et développent davantage de plasticité que le cisaillement localisé.



(a)



(b)

Fig.I.13.a : Photographie illustrant (a) le cisaillement localisé et (b) le cisaillement diffus

A partir des lois de comportement établies sur différents matériaux, de nombreux critères de plasticité par cisaillement ont été proposés dont les deux principaux sont ceux de Von Mises et Tresca, les autres critères étant généralement des améliorations de ces derniers. Il faut aussi mentionner que le cisaillement est un mécanisme thermiquement activé qui opère sans variation de volume étant donné qu'il n'entraîne pas de décohésion du matériau.

#### I.4.d) Le craquelage

Ce mécanisme, également appelé “crazing”, est un phénomène cavitationnel qui ne se produit qu’en présence d’une composante hydrostatique négative. Une craquelure a l’apparence d’une fissure à ceci près que les deux surfaces libres de la fissure sont liées entre elles par une succession quasi-périodique de fibrilles comme illustré sur la figure I.14. La structure spécifique de la craquelure lui confère un comportement cohésif malgré la cavitation.

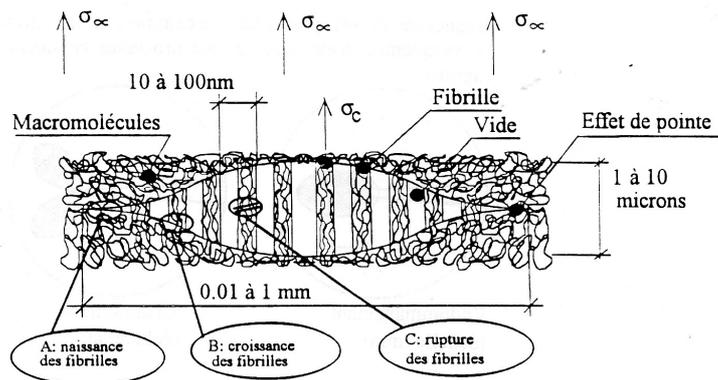


Fig I.14 : Schéma d'une craquelure

De nombreux travaux consacrés à l'étude de la nucléation, la croissance et la rupture des craquelures [Kamb1], [Kram1-2], [Argo1-3] ont permis une meilleure compréhension de ce mécanisme. Tout d'abord, il a été montré que les craquelures s'amorcent sur des sites de concentration de contraintes tout comme pour les bandes de cisaillement, mais que contrairement à ces dernières, la déformation par craquelage provoque une augmentation de volume du fait de la création de micro-vides.

La craquelure naît grâce à des défauts qui génèrent des concentrations de contraintes puis se propage ensuite perpendiculairement à l'axe de la contrainte principale avec également une croissance en épaisseur comme l'illustre la figure I.15. En effet, la longueur des fibrilles qui constituent la craquelure augmente, généralement en conservant un diamètre constant, par extraction de matière dans la zone interfaciale entre la craquelure et la matrice. Ces fibrilles sont en fait constituées de molécules hautement étirées. Si le matériau est cristallin ou cristallisable, les zones cristallines contribuent à la rigidité des fibrilles et à la cohésion macroscopique du matériau.

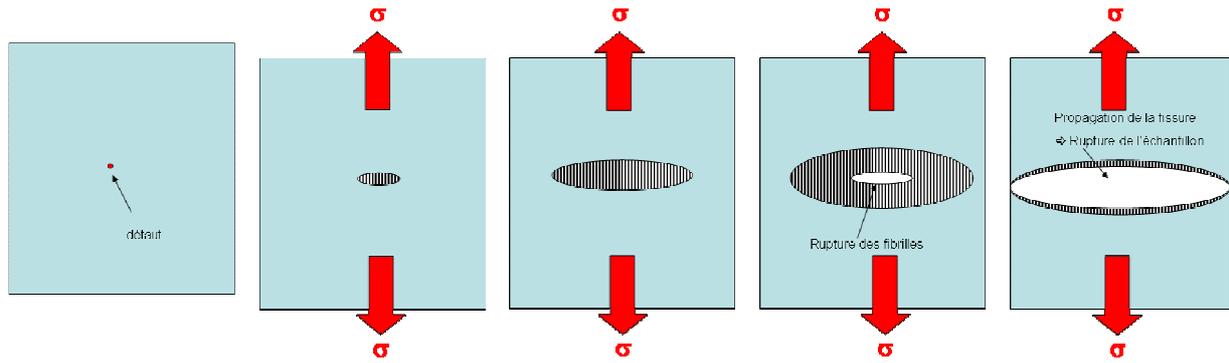


Fig I.15 : Schématisation de la nucléation, de la croissance et de la rupture d'une craquelure

Le taux de déformation des fibrilles augmentant avec la déformation macroscopique ces dernières finissent par rompre entraînant la transformation de la craquelure en une fissure dont la propagation engendre la rupture du matériau.

Ce type de mécanisme de déformation est, contrairement aux bandes de cisaillement, très facile à observer. Les craquelures peuvent en effet être observées directement par microscopie, ou de manière indirecte car les craquelures ont une signature bien particulière lorsqu'elles sont analysées à l'aide de techniques de diffusion (électronique ou des rayons X) [Brow1] comme le montre le schéma repris sur la figure I.16.

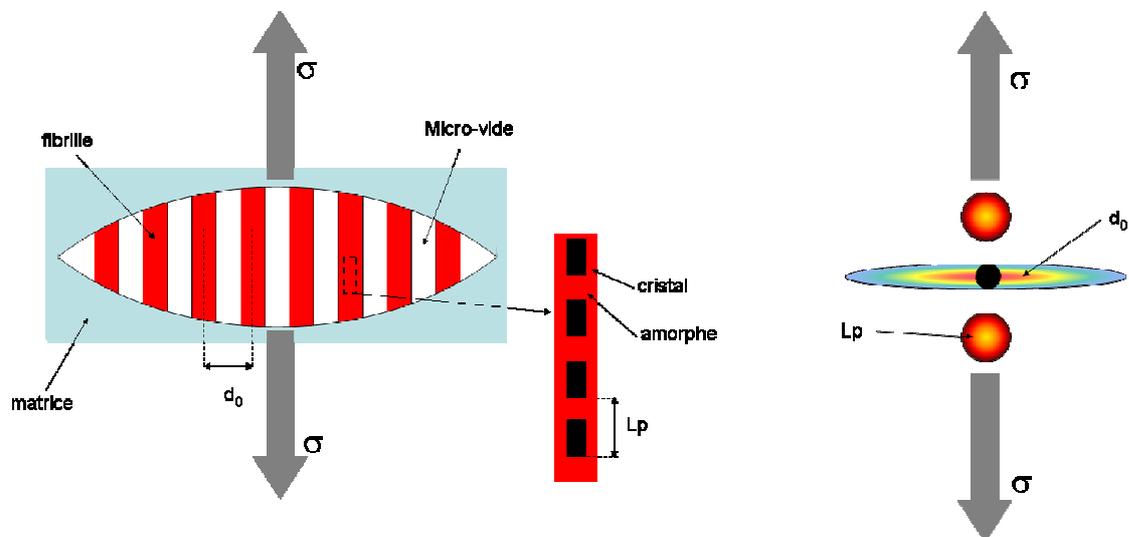


Fig I.16 : Correspondance entre les données caractéristiques d'une craquelure dans un polymère semi-cristallin et le diagramme de diffusion des rayons X correspondant

#### [I.4.e\) Compétition entre craquelage et cisaillement](#)

Généralement, la transition entre le comportement fragile et ductile d'un polymère rend également compte d'une transition au niveau des mécanismes de déformation car, comme cela a déjà été précisé, le craquelage est caractéristique d'un comportement fragile alors que le cisaillement autorise une importante plasticité et un comportement ductile.

Donald et Kramer [Dona2] ont montré que la prédominance de l'un ou l'autre des deux mécanismes était liée à la masse entre enchevêtrements du polymère, autrement dit au degré d'interpénétration des pelotes macromoléculaires. En effet, une densité d'enchevêtrements faible favorisera plutôt la déformation par craquelage alors qu'une densité d'enchevêtrements élevée induira plutôt une déformation par cisaillement. Cela s'explique par le fait que les fibrilles qui constituent la craquelure sont constituées de macromolécules très étendues dont la formation nécessite un dépliage très rapide favorisé dans les polymères peu enchevêtrés.

Par exemple, en traction uniaxiale, le PS qui a une masse entre enchevêtrements de l'ordre de 20000 g/mol, se déformera préférentiellement par craquelage à température ambiante, alors que le PC, qui a une masse entre enchevêtrements d'environ 5000 g/mol, se déformera préférentiellement par cisaillement dans les mêmes conditions.

La compétition des deux processus est également tributaire des conditions de sollicitation du matériau [Dona1, Dett1], du fait que, comme l'illustre la figure I.17, le cisaillement est beaucoup plus sensible à l'activation thermique que le craquelage.

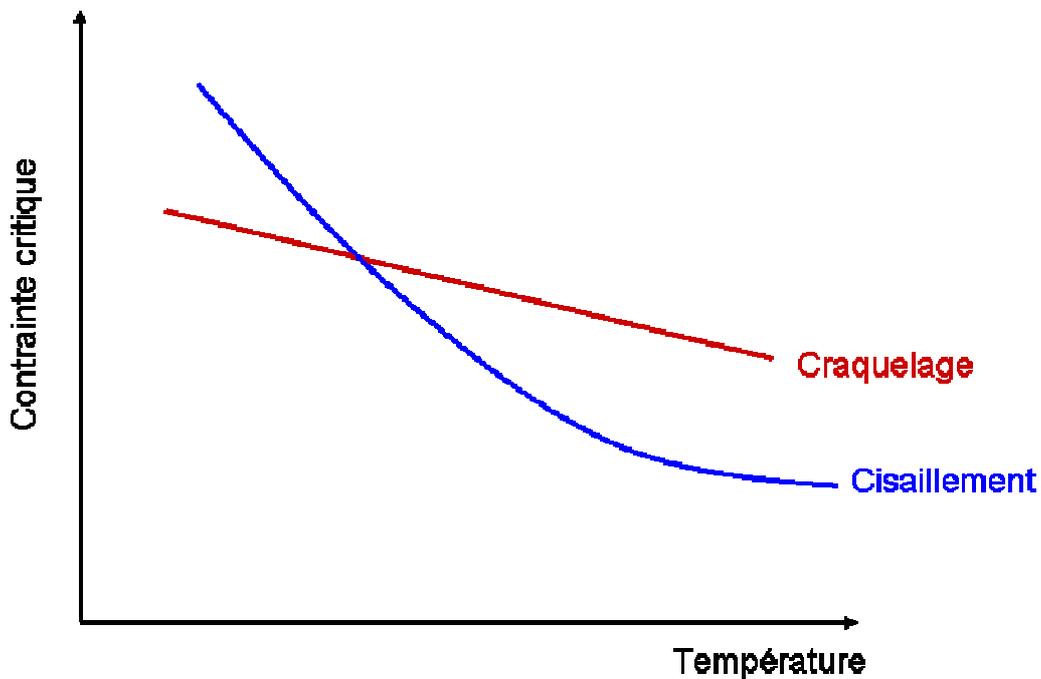


Fig I.17 : Schématisation de l'évolution de la contrainte critique de cisaillement et de craquelage en fonction de la température

Il est possible, par exemple, de développer des craquelures dans le polycarbonate pourtant réputé pour sa grande attitude à se développer par cisaillement [Gren1].

Néanmoins, pour les matériaux ayant une masse entre enchevêtrements intermédiaire, et dans certaines conditions expérimentales, une coexistence de ces deux mécanismes peut-être observée et les deux phénomènes peuvent interagir [Dona3, Gsel1, Thom1]. La photographie de la figure I.18, illustre le cas du PET pour lequel on observe une coexistence du craquelage et des bandes de cisaillement.

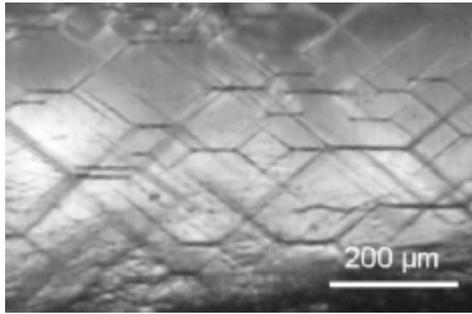


Fig I.18 : Photographie illustrant la coexistence de bandes de cisaillement et de craquelures dans le cas du PET en traction (l'axe de sollicitation est vertical)

## **I.5) Déformation plastique des polymères semi-cristallins**

Dans cette partie nous rappellerons les principaux résultats concernant la déformation plastique des polymères semi-cristallins et en particulier ceux traitant de la déformation de la phase cristalline du matériau.

### I.5.a) Glissement cristallin

Le premier modèle permettant de rendre compte de la déformation plastique des cristaux a été proposé par Young, Bowden et leurs collaborateurs [Joun1, Youn1] sur la base principalement d'expériences de diffraction et diffusion des rayons X. Dans les cristaux polymères, seuls les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes (*i.e.* les plans  $hk0$ ) sont potentiellement actifs. Cela est dû au fait que pour les matériaux polymères la cohésion le long de la chaîne est assurée par de fortes liaisons covalentes (énergie d'environ 400 kJ/mole) alors que la cohésion transverse est assurée par des liaisons van der Waals ou hydrogène (énergie de quelques kJ/mole à quelques dizaines de kJ/mole).

Il existe donc deux types de glissement possibles dans les cristaux de polymères :

- le glissement parallèle à la direction des chaînes.
- le glissement transverse à la direction des chaînes.

Ces deux types de glissement sont schématisés sur la figure I.19.

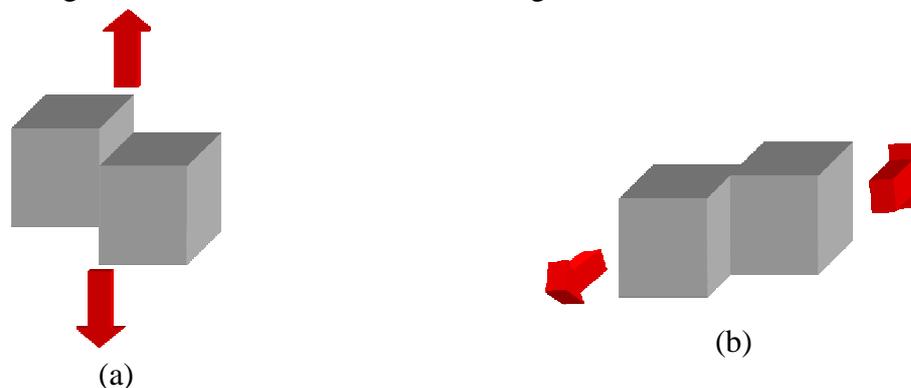


Fig I.19 : Illustration (a) du glissement parallèle et (b) du glissement transverse

Concernant le glissement parallèle deux types de mécanismes ont été proposés (Fig I.20) :

- *le glissement homogène* (Fig I.20.a) qui opère sur un grand nombre de plans cristallographiques et conduit à un cisaillement global de la lamelle cristalline avec une modification de l'angle entre l'axe des chaînes et la normale à la lamelle. Ce glissement procède par nucléation et propagation de dislocations dans la lamelle cristalline.
- *le glissement hétérogène* (Fig I.20.b) qui opère sur un nombre restreint de plans et provoque la fragmentation de la lamelle cristalline en blocs cristallins généralement de tailles hétérogènes. Dans ce type de glissement, l'axe des chaînes reste parallèle à la normale à la lamelle. Ce type de glissement est plutôt localisé au niveau des interfaces de défauts du cristal lamellaire.

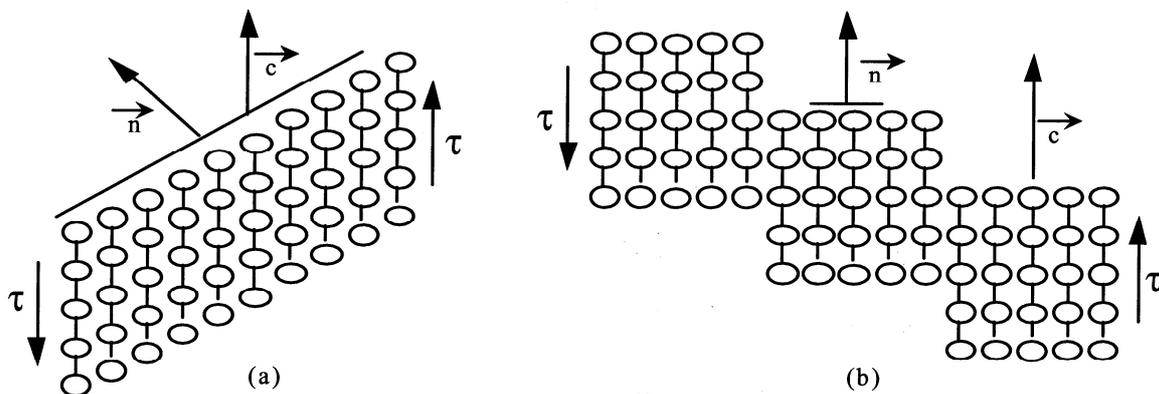


Fig I.20 : Illustration du glissement homogène (a) et du glissement hétérogène (b)

Comme l'ont montré Allan et al. ainsi que Gaucher-Miri et al. [Alla1, Gauc1], le glissement cristallin homogène intervient plutôt aux faibles déformations et est généralement suivi, aux plus grandes déformations, du glissement cristallin hétérogène responsable de la fragmentation des lamelles cristallines.

### I.5.b) Modèle de Peterlin

Le modèle de Peterlin fait une analyse plus globale de la déformation plastique des polymères semi-cristallins sur un très large domaine de déformations [Pete1]. Ce modèle a été établi sur la base d'expériences de diffraction et diffusion des rayons X sur des monocristaux de HDPE et a été étendu à d'autres matériaux massifs [Peter1]. Les diverses étapes sont schématisées sur la figure I.21 :

- (A) avant le seuil d'écoulement divers mécanismes plastiques de faible amplitude comme le maillage et des changements de phase sont observés.

- (B) à l'amorce de la striction, les lamelles se cisailent et pivotent par glissement homogène, induisant une inclinaison des chaînes par rapport à l'axe de sollicitation.
- (C) au cours du processus de formation de la striction, les lamelles se fragmentent et forment des blocs cristallins qui se réorganisent sous forme de micro-fibrilles. On assiste également à un débobinage des chaînes cristallines (pull-out) qui recristallisent ensuite parallèlement à l'axe de sollicitation.
- (D) ces micro-fibrilles s'organisent en fibrilles dont la cohésion est assurée par des chaînes liantes inter-cristallines déjà existantes avant la déformation.
- une fois la striction propagée à l'ensemble du matériau, la structure se déforme par glissement des micro-fibrilles les unes par rapport aux autres et par dépliement des chaînes voisines via les chaînes liantes inter-fibrillaires.

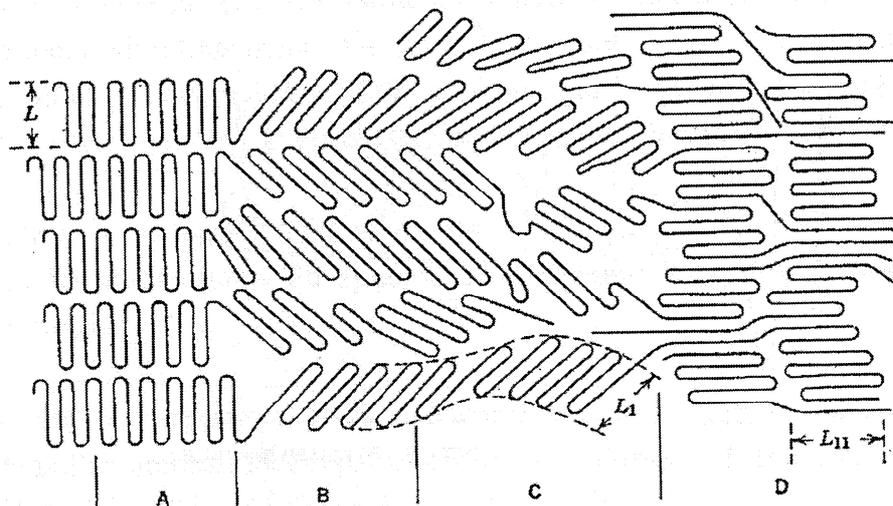


Fig I.21 : Représentation schématique du modèle de Peterlin [Pete1]

Même si ce mécanisme a déjà été expérimentalement vérifié dans le cas de certains polymères, ce dernier reste incomplet. En outre, ce mécanisme ne prend pas en compte la présence de la phase amorphe au sein du matériau semi-cristallin. En effet, l'étude de Peterlin a été menée sur un HDPE très cristallin pour lequel la phase amorphe peut être raisonnablement négligée.

Cette approximation n'est pas valable pour la majorité des polymères semi-cristallins comportant une fraction significative de phase amorphe qui participe à la déformation du matériau et donne lieu à deux types de mouvements entre les lamelles :

- *le cisaillement interlamellaire* (Fig I.22.b) résultant du glissement des lamelles cristallines les unes par rapport aux autres.
- *la séparation interlamellaire* (Fig I.22.c) résultant des contraintes de traction perpendiculaires à la surface des lamelles.

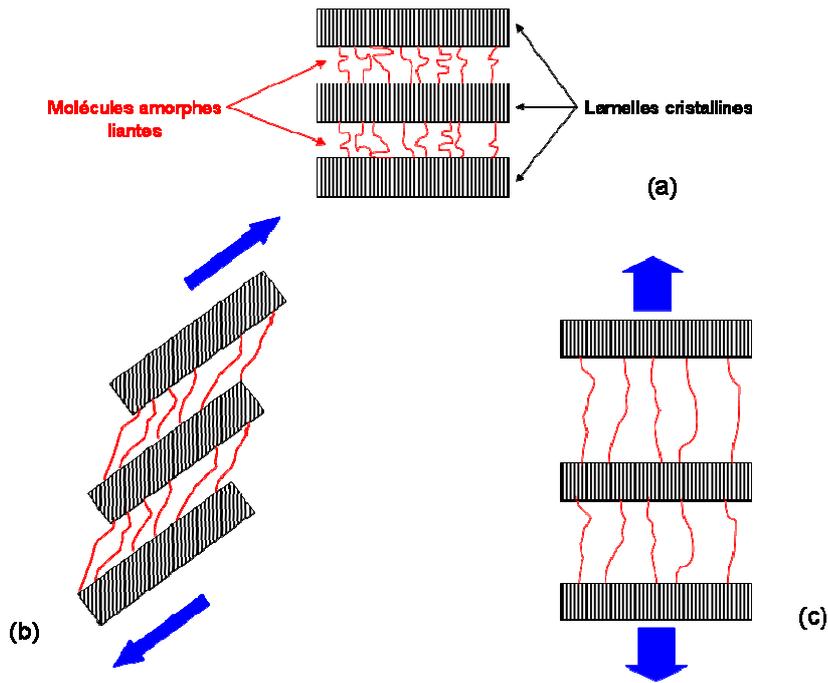


Fig I.22 : Schéma d'une lamelle cristalline (a) non déformée, (b) d'une lamelle cristalline cisailée et (c) de la séparation interlamellaire

### I.5.c) Modèle de Schultz

Le modèle de Peterlin a été amélioré par Schultz en 1974 [Schu1, Schu2] par la prise en compte de la phase amorphe du matériau ainsi que des molécules de liaison à l'origine de la fragmentation des lamelles cristallines par glissement hétérogène.

Le modèle de Schultz est décrit sur la figure I.23 et se déroule en plusieurs étapes :

- (A) architecture initiale composée de deux lamelles cristallines séparées par une phase amorphe.
- (B) extension des molécules de liaison par séparation et glissement inter lamellaire.
- (C) basculement des chaînes par cisaillement cristallin homogène avant l'apparition de la striction.
- (D) fragmentation des lamelles par cisaillement cristallin hétérogène.
- (E) alignement des blocs cristallins parallèlement à l'axe de sollicitation et formation de la structure fibrillaire.

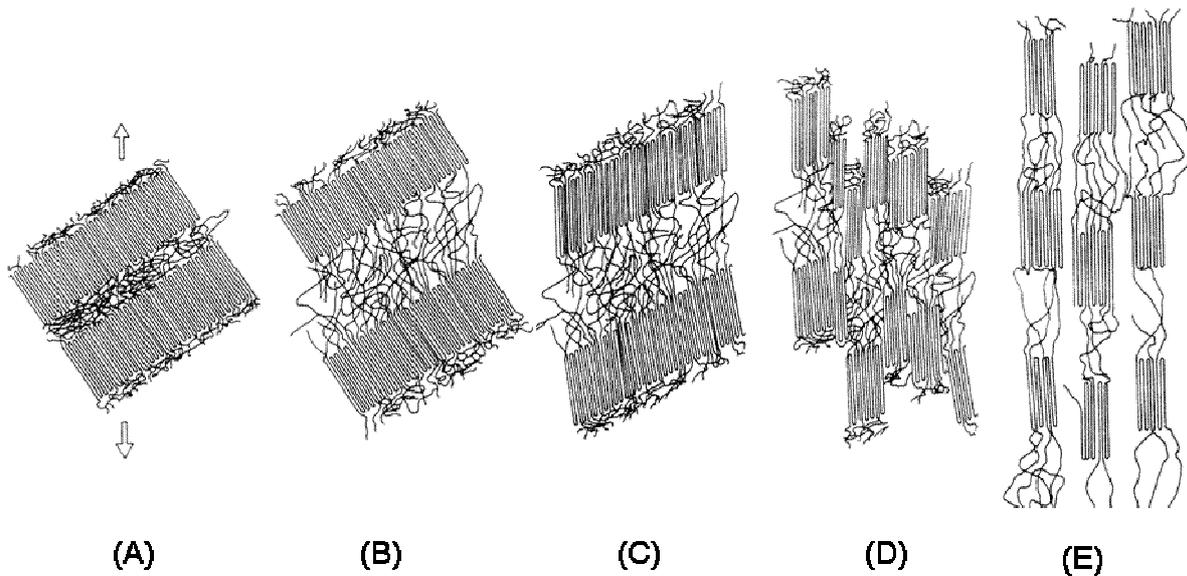


Fig I.23 : Illustration des différentes étapes de la déformation des lamelles cristallines [Schu1]

Les études postérieures portant sur la déformation des polymères semi-cristallins ont d'une part validé ces mécanismes de déformation, et d'autre part, mis en évidence que ceux-ci interviennent généralement en combinaison plutôt qu'en succession.

## **I.6) Relations structure-propriétés des polyesters**

Les polyesters constituent une classe de polymères semi-cristallins à laquelle appartient le PLA qui fait l'objet de cette étude. L'état de l'art des connaissances concernant la caractérisation des relations structure-propriétés des polyesters est par conséquent d'un intérêt majeur dans le cadre de notre travail. Nous nous intéresserons principalement au PET qui est le polyester le plus étudié et qui présente de grandes similitudes avec le PLA en ce qui concerne la cristallisation et la morphologie. Comme le PLA, le PET peut-être obtenu aussi bien à l'état amorphe ou semi-cristallin, selon les conditions de mise en œuvre.

### I.6.a) Relations structure-propriétés du PET

De nombreux auteurs se sont intéressés aux effets de la déformation sur la morphologie et la cristallisation du PET, tout particulièrement depuis que ce matériau est utilisé à très large échelle pour la fabrication de bandes magnétiques et de bouteilles boissons. Parmi ces auteurs, Perreira et Porter [Perr1-2] ont caractérisé l'évolution structurale d'un PET lors d'une extrusion à l'état solide à différentes températures, à partir de l'état amorphe ou semi-cristallin.

Concernant le PET amorphe, capable de cristalliser par étirage, il ressort que :

- pour une température d'étirage donnée supérieure à  $T_g$ , le taux de cristallinité induit par étirage augmente avec l'augmentation du taux de déformation.
- le PET est déformable au dessous de sa température de transition vitreuse.

- pour de faibles taux d'élongation (*i.e.* <200%), le taux de cristallinité induit est indépendant de la température d'extrusion.
- pour de forts taux d'élongations (*i.e.* >200%), le taux de cristallinité est d'autant plus grand que la température d'extrusion est élevée (dans la gamme 50°C - 100°C).

D'autre part, concernant le PET semi-cristallin, Perreira et Porter ont mis en évidence que l'évolution structurale dépendait du taux de cristallinité initial. En effet, pour un PET avec un taux de cristallinité initial d'environ 50%, ce dernier diminue avec l'augmentation de la déformation quelle que soit la température d'extrusion. Par exemple, le taux de cristallinité peut chuter de 26% lorsque l'extrusion se fait au dessous de la température de transition vitreuse (*i.e.* à 50°). Pour un PET semi-cristallin à hauteur de 33% initialement, on observe tout d'abord une diminution du taux de cristallinité au début de la déformation, cette diminution étant d'autant plus sévère que la température d'extrusion est basse. Dans un second temps (*i.e.* pour des taux d'étirage supérieurs à 2), on assiste à une augmentation du taux de cristallinité attribuée à de la cristallisation induite au sein des zones amorphes orientées durant l'étirage. La chute de cristallinité avec la déformation trouve son origine dans les mécanismes de plasticité des polymères semi-cristallins en particulier la fragmentation lamellaire et la transformation fibrillaire détaillées précédemment.

Il apparaît donc que la morphologie initiale ainsi que les conditions expérimentales ont un rôle primordial concernant l'évolution structurale du PET induite par déformation.

Le Bourvellec et al. [Lebo1] ont étudié l'influence d'un recuit du matériau à une température supérieure à sa température de transition vitreuse sur la microstructure d'échantillons préalablement déformés à différentes températures. Ils ont notamment montré que, d'une part il existait une valeur critique de la fonction d'orientation de la phase amorphe à partir de laquelle la cristallisation induite se produisait, et d'autre part, qu'il existait une relation directe entre le taux d'orientation des chaînes amorphes et le taux de cristallinité induit du matériau pour chaque température d'étirage. De plus, ils ont également mis en évidence que le taux de cristallinité maximal n'était pas atteint à la fin de la déformation.

L'analyse d'échantillons déformés de PET en DSC est très instructive au niveau des évolutions structurales. Dans certains cas, il apparaît un phénomène de fusion multiple qui n'est pas propre au PET. Le phénomène a déjà été rencontré pour d'autres polyesters [Hobb1, Marr1, Rim1, Yeh1], polyamides [Bell1, Cecc1], polyethers [Jaff1, Lee1] et polyoléfines [Lems1, Kami1] mais son origine, déjà mentionnée précédemment, a longtemps été sujette à discussion. Dans le but de clarifier ce point dans le cas du PET, Elenga et al [Elen1] ont étudié l'effet de la température de recuit et de la déformation sur un PET initialement semi-cristallin afin d'expliquer ce phénomène. Dans le cas d'échantillons étirés, ces derniers ont montré qu'en fait ce pic était dû à la présence d'une double morphologie dans l'échantillon à savoir des lamelles cristallines initialement présentes au sein de l'échantillon ainsi que des cristaux à chaînes étendues induits lors de la fibrillation de l'échantillon.

Finalement, l'étude de l'évolution structurale du PET induite par déformation uniaxiale a également montré que ce matériau, sous certaines conditions d'étirage, pouvait former une phase mésomorphe dont le degré d'organisation est intermédiaire entre l'amorphe et le cristal comme l'illustre la figure I.24.

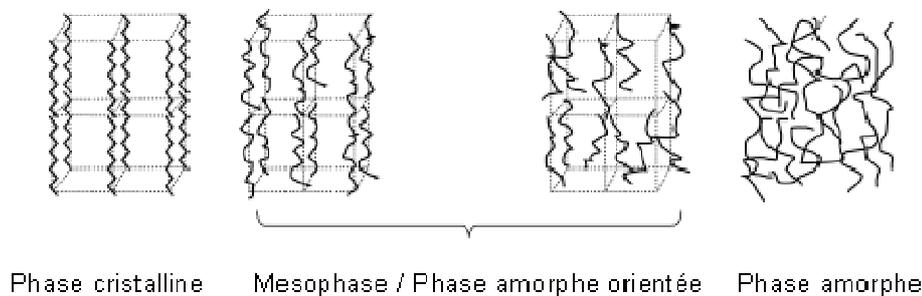


Fig I.24 : Représentation schématique des différentes phases que peut adopter un polymère

Ce type de structure a déjà été rencontré pour d'autres polymères, notamment pour le polypropylène isotactique (*iPP*). Différentes terminologies sont utilisées pour la définir : paracristal [Mill1], micro/nano cristal [Farr1], condis crystal [Wund1] ou phase mésomorphe [Corr1].

Les premières évidences de cette mésophase pour le PET datent des années 1960 avec les travaux de Bonart [Bona1-3] qui mit en évidence la formation d'une phase para-cristalline lors de l'étirage d'un PET amorphe. Il observa en effet la formation graduelle de structures de plus en plus ordonnées à savoir une phase nématique puis une phase smectique avant d'observer la formation de la phase cristalline.

Cette phase para-cristalline du PET a ensuite fait l'objet de nombreux travaux [Carr1, Wels1], mais c'est avec l'avènement des synchrotrons, qui permettent d'effectuer des suivis *in-situ* de l'évolution structurale durant la déformation, que la « structure » et le rôle de cette mésophase ont pu être bien définis [Ran1-Keum1].

Concernant l'évolution de la structure induite par étirage du PET amorphe, Kawakami et al. [Kawa1] ont montré qu'avant d'adopter une structure cristalline, les chaînes macromoléculaires du PET forment une phase mésomorphe pouvant adopter différentes structures dont l'ordre augmente graduellement avec la déformation confirmant ainsi les résultats de Bonart. Il a ainsi été mis en évidence l'existence d'une phase nématique ainsi que de deux phases smectiques (de formes A & C) qui constituent des états transitoires à la structure cristalline.

D'autre part, Mahendrasingam et al. [Mahe1], ont montré qu'à haute vitesse d'étirage pour des températures voisines de  $T_g$  :

- seule la phase mésomorphe est induite par l'étirage du PET.
- l'échantillon cristallise graduellement s'il est maintenu contraint à la température d'étirage.

Dans une étude de la déformation d'un PET au dessous de la température de transition vitreuse, Ran et al [Ran1] ont aussi montré la formation d'une mésophase. Si l'échantillon

ainsi déformé est chauffé à 150°C, on assiste à la transformation de la phase mésomorphe en phase cristalline à taux de phase amorphe constant. Dans le cas du PET, les résultats s'accordent donc à montrer que la phase mésomorphe est un précurseur de la cristallisation. Finalement, dans le cas du PET, cette phase mésomorphe n'a pu être observée qu'à l'état orienté par des traitements thermomécaniques. Pour d'autres polymères tels que le PP [Mill1], le PA6 [Pene1-2] et l'EVOH [Pene3], la phase mésomorphe existe à l'état isotrope suite à un refroidissement approprié permettant une mise en ordre partielle mais empêchant la cristallisation.

#### I.6.b) Relations structure-propriétés du PLA

Concernant le PLA, peu de travaux existent sur les relations entre la structure et les propriétés du matériau. La première étude, effectuée par Hoogsteen et al [Hoog1], date des années 1990 et a permis de mettre en relation la structure cristalline induite avec les paramètres de mise en œuvre lors de l'étirage de fibres de PLLA. En particulier, si ces fibres, initialement semi-cristallines sous forme  $\alpha$ , sont étirées à haute vitesse et à haute température, la phase cristalline induite est de la forme  $\beta$ , alors que pour d'autres conditions d'étirage, la phase cristalline induite est de forme  $\alpha$ . Une étude plus précise menée par Takahashi et al. [Taka1] a permis d'éclaircir l'effet des paramètres de sollicitation (vitesse et température d'étirage) sur cette transformation de phase et ainsi montrer que c'est principalement la contrainte effective appliquée au cristal, elle-même conditionnée par les paramètres d'étirage, qui contrôle la structure cristalline induite. En particulier, il existe une contrainte effective critique au dessus de laquelle on assiste à la formation d'une phase  $\beta$  lors de l'étirage.

En 2002, Kokturk et al. [Kokt1] ont étudié l'évolution de la structure lors de l'étirage uniaxial de films de PLA linéaire et branchés pour des températures de déformation comprises entre  $T_g$  et  $T_g + 20^\circ\text{C}$  à des vitesses de l'ordre de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Seuls les résultats concernant le PLA linéaire seront discutés ici. La température de fusion, de l'ordre de  $155^\circ\text{C}$ , indique qu'il s'agit d'un PDLA contenant 2 à 3% de D-PLA. Les courbes contrainte – déformation nominales montrent un comportement initial de matériau caoutchoutique suivi d'un durcissement structural pour des déformations supérieures à 300%. La déformation à rupture augmente avec l'augmentation de la température. Suite aux analyses par DSC et diffraction des rayons X, pour des températures d'étirage de  $70^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ , il est clairement apparu qu'une cristallisation orientée induite par l'étirage se produit et la phase cristalline induite pour ces conditions de sollicitation est la phase  $\beta$ .

Une seconde étude a ensuite été menée par Mulligan et al. [Mull1] par DSC, diffraction des rayons X et biréfringence sur l'évolution structurale de films de PDLA contenant 2% de D-PLA, pour des conditions de déformation couvrant la gamme de température [ $65^\circ\text{C}$ - $90^\circ\text{C}$ ] à différentes vitesses. Le matériau étudié ici est initialement amorphe et son comportement mécanique est le même que celui observé précédemment. A partir des résultats obtenus, les auteurs ont défini deux domaines d'évolutions structurales qui dépendent des conditions de sollicitation (Fig I. 25).

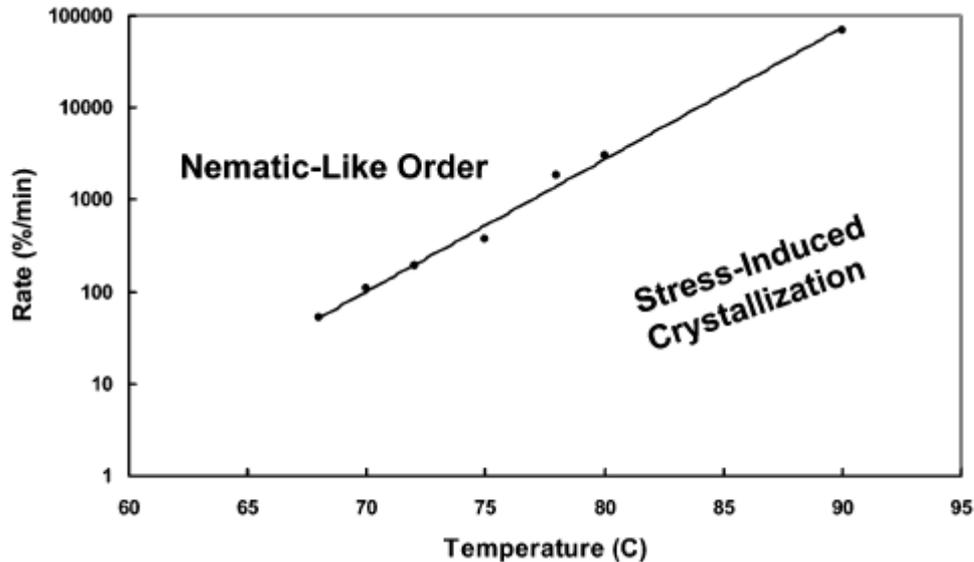


Fig I.25 : Diagramme de phase montrant la structure induite dépendamment des conditions de sollicitation [Mull1]

Dans le domaine de haute température et/ou basse vitesse de sollicitation, on observe tout d'abord un comportement caoutchoutique du matériau puis un durcissement lié à une cristallisation induite sous forme  $\alpha$ .

Dans le second domaine de basse température et/ou haute vitesse de sollicitation, on observe tout d'abord un comportement caoutchoutique du matériau suivi d'un durcissement structural mais ce dernier résulte de la formation d'une phase mésomorphe identifiée comme étant nématique. Les auteurs attribuent la formation de cette phase « para-cristalline » à un manque de mobilité moléculaire pour permettre une véritable cristallisation. Les thermogrammes DSC des échantillons étirés juste au dessus de leur température de transition vitreuse montrent la présence d'un endotherme au passage de la transition vitreuse mais qui n'est pas interprété.

L'étude de Mahendrasingam et al., par SAXS et WAXS d'un PDLLA contenant 4% de D-isomère [Mahe2], a montré que pour des températures d'étirage supérieures à 100°C, la déformation du matériau devenait hétérogène et qu'aucune cristallisation induite n'avait lieu durant la déformation, même pour des taux d'étirage très élevés (*i.e.* 1100% à 120°C). Ce comportement a été attribué à la trop grande agitation thermique qui empêche le matériau de cristalliser durant l'étirage. Lors d'essais effectués à des températures comprises entre 80°C et 100°C, il est apparu que le matériau ne cristallise pas durant la déformation mais uniquement lorsque celle-ci est terminée. Le taux de cristallinité croit alors rapidement pour atteindre des valeurs comprises entre 17% pour  $T_{\text{étirage}} = 80^{\circ}\text{C}$  et 25% pour  $T_{\text{étirage}} = 100^{\circ}\text{C}$ . Ce type de comportement est semblable à celui précédemment observé sur le PET. De plus, la phase cristalline induite durant les différents traitements a été identifiée comme étant la forme  $\alpha$  du PLA.

Cette évolution structurale durant la déformation a également été analysée en termes d'orientation par Wong et al. [Wong1] et par Yang et al. [Yang1]. Les premiers ont montré que dans le cas de l'étirage uniaxial d'un PLLA initialement semi-cristallin, la phase

cristalline était toujours plus orientée que la phase amorphe, l'orientation des deux phases étant de plus en plus importante avec l'augmentation de la température de déformation. De leur côté, Yang et ses collaborateurs ont montré que le degré de cristallinité induit par la déformation n'était pas interprétable uniquement en termes de changements de la structure moléculaire.

Finalement, l'étude de Rezgui et al. [Rezg1] sur l'étirage au dessous de sa température de transition vitreuse d'un PDLA contenant 8% de D-isomère, a révélé un comportement ductile. Toutefois les mesures de variation de volume réalisées durant la déformation ainsi que les observations en MEB *post-mortem*, ont montré que le matériau possède une forte tendance à la cavitation.

L'ensemble de ces études fait apparaître que la structure induite lors de l'étirage uniaxial du PLA dépend fortement des conditions de sollicitation. En particulier, lorsque le matériau est étiré à une température proche de sa température de transition vitreuse, on observe la formation d'une phase mésomorphe attribuée à la faible mobilité des chaînes à cette température. En revanche, pour des températures d'étirage comprises entre 70°C et 100°C, c'est une véritable phase cristalline qui est induite durant la déformation. Enfin, pour des températures d'étirage supérieures à 100°C, la cristallisation induite est inhibée.

Il existe néanmoins des contradictions entre les différents travaux présentés précédemment, notamment en ce qui concerne la nature de la phase cristalline induite et la présence ou pas d'une phase mésomorphe. De plus, la structure de cette phase mésomorphe n'est pas identifiée, pas plus que sa morphologie et son implication dans le comportement mécanique.

### **I.7) Biétirage du PLA**

Le biétirage est un mode de déformation très utilisé dans l'industrie pour renforcer les propriétés mécaniques et barrières des films d'emballage. C'est aussi le mode de déformation imposé dans l'opération de gonflage de bouteilles. Il faut savoir que tous les matériaux ne sont pas bi-étirables et que, dans l'optique d'une utilisation du PLA dans le secteur de l'emballage, il est nécessaire de caractériser le comportement du matériau au cours de sa mise en forme par ce procédé.

Très peu de travaux traitent de la biétirabilité du PLA ainsi que de l'évolution structurale associée. Ou et Cakmak [Ou1] ont étudié le biétirage simultané d'un PDLA à 8% de D-isomère à une température de 70°C (*i.e.*  $T_g + 10^\circ\text{C}$ ). Il apparaît que ce matériau peut atteindre des taux de biétirage de 4x4 quel que soit le mode de biétirage, et son taux de cristallinité atteint 15% à 20% selon le mode. Ce taux de cristallinité « élevé », déterminé par DSC, est assez surprenant compte tenu du fait que le taux de D-isomère du matériau utilisé dans leur étude est proche du taux critique à partir duquel le polymère ne peut plus cristalliser.

A partir de l'analyse des clichés de diffraction, Ou et Cakmak ont proposé un modèle d'évolution de la structure présenté sur la figure I.26.

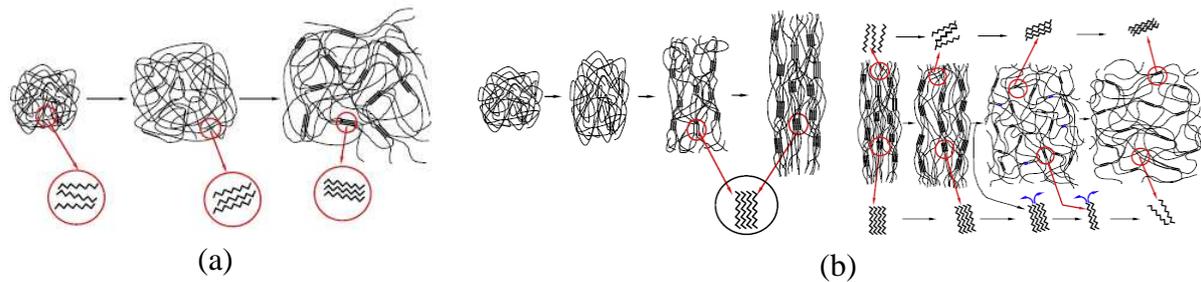


Fig I.26 Modèle structural pour le biétirage du PDLA (a) simultané et (b) séquentiel

Comme on peut le constater, sur ce modèle, le biétirage simultané du PLA conduit à développer une structure cristalline orthotrope tandis que le biétirage séquentiel engendre une texture préférentielle selon la seconde direction de sollicitation. En effet, dans ce dernier cas, les cristaux formés lors de l'étirage selon le premier axe sont déstructurés lors de l'étirage dans la seconde direction.

Concernant l'influence du biétirage sur les propriétés physiques du PLA, Lehermeier et al. [Lehe1] ont observé une amélioration des propriétés barrière au gaz de petites molécules ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ ) sur les films biétirés. Cela s'explique, d'une part par le fait que comme l'ont montré Cakmak et al. le matériau cristallise lors du biétirage, et d'autre part à cause de l'orientation de chaînes selon le plan du film comme l'ont montré Tanaka et al. [Tana1].

## **I.8) Vieillessement physique du PLA**

Pour toute température inférieure à  $T_g$ , la phase amorphe d'un polymère est hors d'équilibre thermodynamique, et donc, comme pour tout système hors d'équilibre, son état évolue vers l'état d'équilibre thermodynamique : c'est le phénomène de vieillissement physique. Le réarrangement des chaînes, qui dans le cas des polymères se traduit par des mouvements moléculaires locaux très lents, entraîne de fait une évolution des propriétés du matériau avec le temps [Stru1]. Par ailleurs, il semblerait que les modifications structurales induites par le vieillissement sont a priori réversibles et qu'un simple chauffage du matériau à une température supérieure à sa température de transition vitreuse rajeunit le matériau. Aou et al. [Aou1] ainsi que Pan et al. [Pan1] ont montré, dans le cas du PLA, une faible évolution de la conformation des chaînes de PLA lors du vieillissement. En parallèle, ces auteurs ont observé une augmentation de la température de transition vitreuse du matériau indiquant une diminution de la mobilité moléculaire des chaînes avec le vieillissement qu'ils ont associée aux changements de conformation précédemment observés.

Les changements structuraux induits ont également une influence significative sur les propriétés mécaniques du matériau [Pan2]. En outre, une augmentation du module d'Young et de la contrainte d'écoulement, ainsi qu'une diminution drastique de la déformation à rupture sont observées avec le vieillissement du matériau. L'observation en microscopie électronique à balayage des échantillons déformés montre que cette fragilisation du matériau semble due à une évolution des mécanismes de déformation avec le vieillissement mais aucune étude

précise n'a jusqu'alors permis de vérifier cette hypothèse. Par ailleurs, Cai et al. [Cai1] ont mis en évidence que le vieillissement physique ralentissait la dégradation du matériau. Finalement, l'étude de Pan et al. [Pan3] portant sur l'influence du vieillissement sur la cristallisation du PLLA, a montré, de manière surprenante, que le matériau vieilli avait une cinétique de cristallisation plus rapide que le matériau non vieilli. Le même comportement a été précédemment observé pour le PET [Zhan3, Bove1, Lu1], et, pour ces deux matériaux, il est expliqué par le fait que des changements conformationnels s'opèrent durant le vieillissement permettant ainsi la formation de domaines localement ordonnées qui servent de germes à la cristallisation.

## Conclusions du chapitre

- Le PLA est un polyester aliphatique linéaire biodégradable issu de ressources renouvelables. De plus le taux de comonomère influence fortement :
  - ⇒ La structure, *i.e.* l'augmentation du taux de D-isomère diminue le nombre de segments L isotactiques et le rapport caractéristique de la chaîne
  - ⇒ La cristallisation *i.e.* l'augmentation du taux de D-isomère diminue la cinétique de cristallisation, le taux de cristallinité maximum, la Tg et la Tf.
- Le PLA est polymorphe, la phase induite dépendant de la méthode et des conditions de cristallisation
- Il peut être facilement obtenu à l'état amorphe ou semi-cristallin
- Le PLA est mono & bi-étirable à des températures supérieures à Tg
- Le comportement de ce matériau est similaire à celui observé pour le PET. En particulier, une phase mésomorphe peut être induite pour certaines conditions de sollicitation
- Le vieillissement physique influence les propriétés du matériau et il semblerait que durant le processus de vieillissement des domaines localement ordonnés soient formés

## Références

- [Alem1] Aleman C., Lotz B., Puiggali J.  
Crystal structure of the  $\alpha$ -Form of Poly(L-lactide)  
*Macromolecules*, **2001**, 34, 4795-4801
- [Alla1] Allan P., Crellin E.B., Bevis M.  
Stress-induced twinning and phase transformations in polyethylene single crystals  
*Philosophical Magazine*, **1973**, 27, 127-145
- [Aou1] Aou K., Hsu S.L. Kleiner L.W., Tang F.W.  
Roles of conformational and configurational defects on the physical aging of amorphous Poly(lactic acid)  
*The Journal of Physical Chemistry, Part B*, **2007**, 111, 12322-12327
- [Argo1] Argon A.S., Hannoosh, J.G., Salama M.M.  
Initiation of crazes in Polystyrene  
*Advances in research on the strength and fracture of materials. International conference on fracture 4<sup>th</sup>*, **1978**, 445-470
- [Argo2] Argon A.S., Hannoosh J.G.  
Initiation of crazes in polystyrene  
*Philosophical Magazine*, **1977**, 36, 1195-1216
- [Argo3] Argon A.S., Salama M.M.  
Growth of crazes in glassy polymers  
*Philosophical Magazine*, **1977**, 36, 1217-1234
- [Auras1] Auras R.A., Singh S.P., Singh J.J.  
Evaluation of Oriented Poly(lactide) Polymers vs. Existing PET and oriented PS for fresh Food containers.  
*Packaging Technology and Science*, **2005**, 18, 207-216
- [Auras2] Auras R.A., Harte B., Selke S.  
An overview polylactides as packaging materials  
*Macromolecular Bioscience*, **2004**, 4, 835-864
- [Bara1] Baratian S., Hall E.S., Lin J.S., Xu R., Runt J.  
Crystallization and solid-state structure of random polylactide copolymers: (poly(L-lactide-co-D-lactide)s  
*Macromolecules*, **2001**, 34, 4857-4864
- [Bell1] Bell J.P., Slade P.E., Dumbleton J.H.  
Multiple melting in nylon 66  
*Journal of Polymer Sciences, Polymer Physics Edition*, **1968**, 6, 1773-1781

- [Bona1] Bonart R.  
Parakristalline Strukturen in Polyäthylenterephthalat (PET)  
*Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **1966**, 213, 1-11
- [Bona2] Bonart R.  
Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Festkörperstruktur von verstreckten teilkristallinen Hochpolymeren  
*Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **1966**, 210, 16-36
- [Bona3] Bonart R.  
Kristall- und Kolloidstrukturen beim Dehnen und Verstrecken  
*Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **1969**, 231, 438-458
- [Bove1] Bove L., D'Aniello C., Gorrasi G., Guadagno L., Vittoria V.  
Influence of ageing on the cold crystallization of glassy Poly(ethylene terephthalate)  
*Polymer Bulletin*, **1997**, 38, 579-585
- [Briz1] Brizzolara D., Cantow H.J., Diedrichs K., Keller E., Domb A.J.  
Mechanism of the stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactide)s  
*Macromolecules*, **1996**, 29, 191-197
- [Brow1] Brown H.R., Kramer E.J.  
Craze microstructure from X-Ray scattering (SAXS)  
*Journal of Macromolecular Sciences-Physics*, **1981**, B19(3), 487-522
- [Cai1] Cai H., Dave V., Gross R.A., McCarthy S.P.  
Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid)  
*Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics*, **1996**, 34, 2701-2708
- [Carr1] Carr P.L., Nicholson M., Ward I.M.  
Mesophase structure in poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene naphthalate) and poly(ethylene naphthalate bibenzoate)  
*Polymer for Advanced Technologies*, **1997**, 8, 592-600
- [Cart1] Cartier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B.  
Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides  
*Polymer*, **2000**, 41, 8909-8919
- [Cecc1] Ceccorulli G., Manescalchi F., Pizzoli M.  
Thermal behaviour of polyimino(1-oxooctamethylene), nylon 8  
*Die Makromolekulare Chemie*, **1975**, 176, 1163-1171
- [Chab1] Chabot F., Vert M.  
Configurational structures of lactic acid stereocopolymers as determined by  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  n.m.r.  
*Polymer*, **1983**, 24, 53-59

- [Cohn1] Cohn D., Younes H.  
Biodegradable PEO/PLA block copolymers  
*Journal of Biomedical Materials*, **1988**, 22, 993-1009
- [Corn1] Cornelis A.P., Joziassé H.V., Grijpma D.W., Pennings A.J.  
On the chain stiffness of poly(lactide)s  
*Macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, 197, 2219-2229
- [Corr1] Corradini P., Petraccone V. De Rosa C., Guerra G.  
On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene  
*Macromolecules*, **1986**, 29, 2699-2703
- [Dona1] Donald A.M., Kramer E.J.  
Effect of molecular entanglement on craze microstructure in glassy polymer  
*Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1982**, 20, 899-909
- [Dona2] Donald A.M., Kramer E.J.  
Deformation zones and entanglement in glassy polymers  
*Polymer*, **1982**, 23, 1183-1188
- [Dona3] Donald A.M., Kramer E.J.  
Interaction of crazes with pre-existing shear bands in glassy polymers  
*Journal of Materials Science*, **1982**, 17, 1739-1744
- [Dett1] Dettenmaier M.  
Intrinsic crazes in Polycarbonate: Phenomenology and molecular interpretation of a new phenomenon  
*Advances in Polymer Science*, **1983**, 52/53, 57-104
- [Elen1] Elenga R., Seguela R., Rietsch F.  
Thermal and mechanical behaviour of crystalline Poly(ethylene terephthalate): effects of high temperature annealing and tensile drawing  
*Polymer*, **1991**, 32, 1975-1982
- [Elin1] Eling B., Gogolewski S., Pennings A.J.  
Biodegradable materials of poly(l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres  
*Polymer*, **1982**, 23, 1587-1593
- [Farr1] Farrow G.  
Measurement of the smectic content in undrawn polypropylene filaments  
*Journal of Applied Polymer Science*, **1965**, 9, 1227-1232
- [Fisc1] Fischer E.W., Sterzel H.J., Wegner G.  
Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions  
*Colloid polymer & Science*, **1973**, 251, 980-990

- [Gauc1] Gaucher-Miri V., Seguela R.  
Tensile Yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidence of two thermally activated processes  
*Macromolecules*, **1997**, 30, 1158-1167
- [Gauc2] Gaucher, V., Séguéla, R.  
Phase partitioning of the chain defects in ethylene-butene copolymers in the framework of the crystalline chain kink model  
*Polymer*, **1994**, 35, 2049-2055
- [Gren1] Grenet J., G'sell C.  
Observation and modelling of shear-band propagation in glassy polycarbonate  
*Polymer*, **1990**, 31, 2057-2065
- [Grij1] Grijpma D.W., Penning J.P., Pennings A.J.  
Chain entanglement, mechanical properties and drawability of poly(lactide)  
*Colloid Polymer & Science*, **1994**, 272, 1068-1081
- [Gsel1] G'sell C., Hiver J.M., Dahoun A.  
Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking  
*International Journal of Solids and Structures*, **2002**, 39, 3857-3872
- [Hobb1] Hobbs S.Y., Pratt C.F.  
Multiple melting in poly(butylene terephthalate)  
*Polymer*, **1975**, 15, 462-464
- [Hoog1] Hoogsteen W., Postema A.R., Pennings A.J., Ten Brinke G.  
Crystal structure, Conformation and Morphology of Solution-Spun Poly(L-lactide) fibers  
*Macromolecules*, **1990**, 23, 634-642
- [Huan1] Huang J., Lisowski M.S., Runt J.  
Crystallization and Microstructure of Poly(L-lactide-co-meso-lactide) copolymers  
*Macromolecules*, **1998**, 31, 2593-2599
- [Ikad1] Ikada Y, Jmshidi K., Tsuji H., Hyon S.H.  
Stereocomplex formation between enantiomeric Poly(lactides)  
*Macromolecules*, **1987**, 20, 904-906
- [Jaff1] Jaffe M., Wunderlich B.  
Melting of polyoxymethylene  
*Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **1967**, 216-217, 203-216
- [Joun1] Joung R., Bowden P., Ritchie J., Rider J.  
Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene  
*Journal of Material Science*, **1973**, 8, 23-26

- [Kamb1] Kambour R.P.  
Structure and properties of crazes in polycarbonate and other glassy polymers  
*Polymer*, **1964**, 3, 143-155
- [Kami1] Kamide K., Yamaguchi K.  
On the DSC fusion thermogram of semicrystalline polymers  
*Die makromolekular Chemie*, 1972, 162, 205-218
- [Kawa1] Kawakami D., Hsiao B.S., Burger C., Ran S., Avila-Orta C, Sics I., Kikutani T., Jacob T.K., Chu B.  
Déformation-induced phase transition and superstructure formation in poly(ethylene terephthalate)  
*Macromolecules*, **2005**, 38, 91-103
- [Keum1] Keum J.K., Kim J., Lee S.M., Song H.H., Son Y.K., Choi J.I., Im S.S.  
Crystallization and transient mesophase structure in cold-drawn PET fibers  
*Macromolecules*, **2003**, 36, 9873-9878
- [Kist1] Kister G., Cassanas G., Vert M.  
Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s  
*Polymer*, **1998**, 39, 267-273
- [Koba1] Kobayashi J., Asahi T., Ichiki M., Oikawa A., Suzuki H., Watanabe T., Fukada E., Shikinami Y.  
Structural and optical properties of poly lactic acids  
*Journal of applied physics*, **1995**, 77, 2957-2973
- [Kokt1] Kokturk G., Serhatkulu T.F., Piskin E.  
Evolution of phase behaviour and orientation in uniaxially deformed Polylactic acid films  
*Polymer Engineering and Science*, **2002**, 42, 1619-1628
- [Kram1] E.J. Kramer.  
Craze fibril formation and breakdown  
*Polymer Engineering and Science*, **1984**, 24, 761-769
- [Kram2] E.J. Kramer, L.L. Berger.  
Fundamental processes of craze growth and fracture  
*Advances in Polymer Science*, **1990**, 91/92, 1-68
- [Lebo1] LeBourvellec G., Monnerie L. Jarry J.P.  
Kinetics of induced crystallization during stretching and annealing of poly(ethylene terephthalate) films  
*Polymer*, **1987**, 28, 1712-1716
- [Lee1] Lee Y., Porter R.S., Lin J.S.  
On the double-melting behavior of poly(ether ether ketone)  
*Macromolecules*, **1989**, 22, 1756-1760

- [Lehe1] Lehermeir H.J., Dorgan J.R., Way J.D.  
Gas permeation properties of poly(lactic acid)  
*Journal of Membrane Science*, **2001**, 190, 243-251
- [Lems1] Lemstra P.J., Kooistra P., Challa, G.J.  
Melting behaviour of isotactic polystyrene  
*Journal of Polymer Sciences, Polymer Physics Edition*, **1972**, 10, 823-833
- [Li1] J.C.M. Li, J.B.C. Wu.  
Slip processes in the deformation of Polystyrene  
*Journal of Material Science*, **1976**, 11, 434-444
- [Li2] J.C.M. Li.  
Behavior and properties of shear bands  
*Polymer Engineering and Science*, **1984**, 24, 750-760
- [Ling1] Ling X., Spruiell J.E.  
Analysis of the complex thermal behaviour of poly(l-lactic acid) film. I.  
Samples crystallized from the glassy state  
*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **2006**, 44, 3200-3214
- [Ling2] Ling X., Spruiell J.E.  
Analysis of the complex thermal behaviour of poly(l-lactic acid) film. I.  
Samples crystallized from the melt  
*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **2006**, 44, 3378-3391
- [Lore] Di Lorenzo M.L.  
Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(l-lactic acid)  
*Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 100, 3145-3151
- [Lu1] Lu X., Hay J.N.  
The effect of physical aging on the rates of cold crystallization of  
Poly(ethylene terephthalate)  
*Polymer*, **2000**, 41, 7427-7436
- [Lunt1] Lunt J.  
Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic  
acid polymers  
*Polymer Degradation and Stability*, **1998**, 59, 145-152
- [Mahe1] Mahendrasingam A., Blundell D.J., Martin C., Fuller W., MacKerron D.H.,  
Harvie J.L., Oldman R.J., Riekel C.  
Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of  
poly(ethylene terephthalate) during fast drawing  
*Polymer*, **2000**, 41, 7803-7814

- [Mahe2] Mahendrasingam A., Blundell D.J., Parton M., Wright A.K., Rasburn J., Narayanan T., Fuller W.  
Time resolved study of oriented crystallization of poly(lactic acid) during rapid tensile deformation  
*Polymer*, **2005**, 46, 6009-6015
- [Marr1] Marrs W., Peters R.H., Still R.H.  
Copolyester studies. II. Melting and crystallization behavior of tetramethylene terephthalate-tetramethylene sebacate copolymers  
*Journal of Applied Polymer Science*, **1979**, 23, 1077
- [Mill1] Miller R.L.  
On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes  
*Polymer*, **1960**, 1, 135-137
- [Mull1] Mulligan J., Cakmak M.  
Nonlinear Mechanooptical Behavior of uniaxially stretched poly(lactic acid): dynamic phase behavior  
*Macromolecules*, **2005**, 38, 2333-2344
- [OKih1] Okihara T., Tsuji M., Kawaguchi A., Katayama K.I., Tsuji H., S.H., Ikada Y.  
Crystal structure of stereocomplex of poly(L-lactide) and poly(D-lactide)  
*Journal of Macromolecular Science - Physics B30*, **1991**, 119-140
- [Pan1] Pan P., Zhu B., Dong T., Yazawa K., Shimizu T., Tansho M., Inoue Y.  
Conformational and microstructural characteristics of poly(L-lactide) during glass transition and physical aging  
*The Journal of Chemical Physics*, **2008**, 129, 1-10
- [Pan2] Pan P., Zhu B., Inoue Y.  
Enthalpy relaxation and embrittlement of Poly(L-lactide) during physical aging.  
*Macromolecules*, **2007**, 40, 9664-9671
- [Pan3] Pan P., Liang Z., Zhu B., Dong T., Inoue Y.  
Roles of physical aging on crystallization kinetics and induction period of Poly(l-lactide)  
*Macromolecules*, **2009**, 41, 8011-8019
- [Pene1] Penel L., Depecker C., Seguela R., Lefebvre J.M.  
Structural and mechanical behavior of nylon 6 films: Part I. Identification and stability of the crystalline phases  
*Journal of Polymer Science Part B*, **2001**, 39, 484-495
- [Pene2] Penel L., Seguela R., Lefebvre J.M., Miri V., Depecker C., Jutigny M., Pabiot J.  
Structural and mechanical behavior of nylon-6 films. II. Uniaxial and biaxial drawing  
*Journal of Polymer Science Part B*, **2001**, 39, 1224-1236

- [Pene3] Penel L., Djeddar K., Lefebvre J.M., Seguela R., Fontaine H.  
Tensile drawing of ethyle/vinyl alcohol copolymers: II. Investigation of the strain-induced mesomorphic structure  
*Polymer*, **1998**, 39, 4279-4287
- [Perr1] Perreira J.R., Porter R.S.  
Solid-state coextrusion of poly(ethyle terephtalate). I. Drawing of amorphous PET  
*Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1983**, 21, 1133-1145
- [Perr2] Perreira J.R., Porter R.S.  
Solid-state coextrusion of poly(ethyle terephtalate). II. Drawing of semicrystalline PET  
*Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1983**, 21, 1147-1161
- [Pete1] Peterlin A.  
Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene  
*Journal of Materials Sciences*, **1971**, 6, 490-508
- [Peter1] Petermann J., Kluge W., Gleiter H.  
Electron microscopic investigation of the molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene and isotactic polystyrene crystals  
*Journal of Polymer Sciences*, **1979**, 17, 1043-1051
- [Peur1] Peurton F.  
Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires : relations élaboration-structure-propriétés  
Sous la direction de Jean-Marc Lefebvre – Université des Sciences et Technologies de Lille, **2008**, 197 pages
- [Puig1] Puiggali, J., Ikada, Y., Tsuji, H., Cartier, L., Okihara, T., Lotz, B.  
The frustrated structure of poly(L-lactide)  
*Polymer*, **2000**, 41, 8921-8930
- [Ou1] Ou X., Cakmak M.  
Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactide acid films  
*Polymer*, **2008**, 49, 5344-5352
- [Ran1] Ran S., Wang Z., Burger C., Chu B., Hsiao B.S.  
Mesophase as the precursor for strain induced crystallization in amorphous poly(ethylene terephtalate) film  
*Macromolecules*, **2002**, 35, 10102-10107
- [Rezg1] Rezgui F., Swistek M., Hiver J.M., G'Sell C., Sadoun T.  
Deformation and damage upon stretching od degradable polymers (PLA and PCL)  
*Polymer*, **2005**, 46, 7370-7385

- [Rim1] Rim P.B., Runt J.  
Melting behavior of crystalline/compatible polymer blends: Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(styrene-co-acrylonitrile)  
*Macromolecules*, **1983**, 16, 762-768
- [Sant1] De Santis P., Kovacs J.  
Molecular conformation of poly(S-lactic acid)  
*Biopolymers*, **1965**, 6, 299-306
- [Sara1] Sarasua J.R., Prud'homme R.E., Wisniewski M., Le Borgne A., Spassky N.  
Crystallization and melting behaviour of polylactides  
*Macromolecules*, **1998**, 31, 3895-3905
- [Sasa1] Sasaki S., Asakura T.  
Helix distortion and crystal structure of the  $\alpha$ -Form of Poly(L-lactide)  
*Macromolecules*, **2003**, 36, 8385-8390
- [Sawa1] Sawai D., Takahashi K., Sasashige A., Kanamoto T., Hyon S.H.  
Preparation of oriented  $\beta$ -form Poly(lactic acid) by solid-state coextrusion : effect of extrusion variables  
*Macromolecules*, **2003**, 36, 3601-3605
- [Schu1] Schultz J.M.  
*Book review: Polymer materials science*  
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., Harrison  
The Pennsylvania State University  
**1974**, 524 pages
- [Schu2] Schultz J.M.  
Review: deformation mechanisms in crystalline polymers  
*Polymer Materials and Sciences*, **1974**, 2034-2051
- [Shie1] Shieh Y.T., Liu G.L.  
Temperature-modulated differential scanning calorimetry studies on the origin of double melting peaks in isothermally melt-crystallized poly(L-lactic acid)  
*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **2007**, 45, 466-474
- [Sola1] Solarsky S.  
Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites  
Sous la direction de Serge Bourbigot – Université des Sciences et Technologies de Lille, **2006**, 212 pages  
Disponible sur : <https://iris.univ-lille1.fr/dspace/bitstream/1908/990/1/50376-2006-Solarski.pdf>
- [Stru1] Struik L.C.E.  
Physical aging in amorphous polymers and other materials  
Elsevier, **1978**, 229 pages

- [Taka1] Takahashi K., Sawai D., Yokoama T., Kanamoto T., Hyon S.H.  
Crystal transformation from the  $\alpha$ - to the  $\beta$ -form upon tensile drawing of poly(L-lactic acid)  
*Polymer*, **2004**, 45, 4969-4976
- [Tana1] Tanaka M., Young R.J.  
Molecular orientation distributions in a biaxially oriented poly(L-lactic acid) film determined by polarized raman spectroscopy  
*Biomacromolecules*, **2006**, 7, 2575-2582
- [Thom1] Thomas C.  
Microscopie à force atomique in-situ et nano mécanismes de plasticité dans les polymers semi-cristallins  
Sous la direction de Roland Séguéla – Université des Sciences et Technologies de Lille, **2006**, 204 pages
- [Tsuji1] Tsuji H., Ikada Y.  
Crystallization from the melt of Poly(lactide)s with different optical purities and their blends  
*Macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, 197, 3483-3499
- [Tsuji2] Tsuji H., Takai H., Saha K.  
Isothermal and non-isothermal crystallization behaviour of poly(L-lactic acid): Effects of stereocomplex as nucleating agent  
*Polymer*, **2006**, 47, 3826-3837
- [Uray1] Urayama H., Moon S.I., Kimura Y.  
Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D-unit sequences: importance of the helical nature of the L-sequenced segments  
*Macromolecular Materials and Engineering*, **2003**, 288, 137-143
- [Uray2] Urayama H., Kanamori T., Kimura Y.  
Microstructure and thermomechanical properties of glassy polylactides with different optical purity of the lactate units  
*Macromolecular Materials and Engineering*, **2001**, 286, 705-713
- [Wels1] Welsh G.E., Blundell D.J., Windle A.H.  
A transient mesophase on drawing polymers based on polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene naphthalate  
*Journal of Materials Science*, **2000**, 35, 5225-5240
- [Wong1] Wong Y.S., Stachurski Z.H., Venkatraman S.S.  
Orientation and structure development in poly(lactide) under uniaxial deformation  
*Acta Materialia*, **2008**, 56, 5083-5090
- [Wu1] J.B.C. Wu, J.C.M. Li.  
Pressure and normal stress effect on shear yielding  
*Journal of Material Science*, **1976**, 11, 445-457

- [Wund1] Wunderlich B., Grebowicz J.  
Thermotropic mesophases and mesophase transition of linear, flexible macromolecules  
*Advances in Polymer Science*, **1984**, 60, 1-59
- [Yang1] Yang X., Kang S., Yang Y., Aou K., Hsu S.L.  
Raman spectroscopic study of conformational changes in the amorphous phase of poly(lactic acid) during deformation  
*Polymer*, **2004**, 45, 4241-4248
- [Yasu1] Yasuniwa M., Iura K., Dan Y.  
Melting Behavior of poly(l-lactic acid): effects of crystallization temperature and time  
*Polymer*, **2007**, 48, 5398-5407
- [Yasu2] Yasuniwa M., Sakamo K., Ono Y., Kawahara W.  
Melting behavior of Poly(L-lactic acid): X-Ray and DSC analices of the meeting process  
*Polymer*, **2008**, 49, 1943-1951
- [Yeh1] Yeh J.T., Runt J.  
Multiple melting in annealed poly(butylene terephthalate)  
*Journal of Polymer Sciences, Polymer Physics Edition*, **1989**, 27, 1543-1550
- [Youn1] Young R.J., Bowden P.B.  
Twinning and martensitic transformations in oriented high-density polyethylene  
*Philosophical Magazine*, **1974**, 29, 1061-1073
- [Zhan1] Zhang J., Tashiro K., Tsuji H., Domb A.J.  
Disorder to order phase transition and multiple melting behavior of Poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC  
*Macromolecules*, **2008**, 41, 1352-1357
- [Zhan2] Zhang J., Duan Y., Sato H., Tsuji H., Noda I., Yan S., Ozaki Y.  
Crystal modifications and thermal behavior of Poly(L-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy  
*Macromolecules*, **2005**, 38, 8012-8021
- [Zhang3] Zhang W., Shen D.  
The effects of thermal histories on crystallization of poly(ethylene terephthalate)  
*Polymer Journal*, **1998**, 30, 311-314
- [Zell1] M.T. Zell, Padden B.E., Paterick A.J, Hillmyer M.A., Kean R.T., Thakur K.A.M., Munson E.J.  
Direct observation of stereodeflect sites in semicrystalline Poly(lactide) using C Solid-state NMR  
*Journal of the American Chemical Society*, **1998**, 120, 12672-12673

---

---

## **Chapitre II :**

### **Matériaux et techniques expérimentales**

---

---

<b>II.1) Matériaux de l'étude</b> .....	55
<b>II.2) Analyse enthalpique différentielle</b> .....	56
II.2.a) Analyse enthalpique différentielle « conventionnelle » .....	56
II.2.b) Analyse enthalpique différentielle à modulation de température.....	58
<b>II.3) Analyse mécanique différentielle</b> .....	60
II.3.a) Analyse mécanique différentielle en traction .....	60
II.3.b) Analyse mécanique différentielle en torsion .....	61
II.3.c) Temps de relaxation des macromolécules : modèle de Doi-Edwards .....	62
II.3.c.i) Généralités .....	62
II.3.c.ii) Détermination de $M_e$ .....	62
II.3.c.iii) détermination de $a^2\xi$ .....	63
<b>II.4) La diffraction des rayons X</b> .....	64
<b>II.5) La diffusion des rayons X</b> .....	71
<b>II.6) L'analyse par rayons X sur synchrotron</b> .....	75
<b>II.7) Essais mécaniques</b> .....	77
II.7.a) Traction uniaxiale .....	77
II.7.b) Etirage biaxial .....	78
<b>II.8) Microscopie</b> .....	79
II.8.a) La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	79
II.8.b) La microscopie à force atomique .....	79
<b>II.9) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</b> .....	81
<b>II.10) La micro-extrusion</b> .....	81
<b>Références</b> .....	83



## II.1) Matériaux de l'étude

Les travaux portant sur les relations entre les propriétés et l'évolution structurale du matériau (chapitres IV à VI) ont été menés sur un copolymère statistique de PDLLA commercial contenant 4.3% de D-isomère acheté à la société Natureworks®. Les masses molaires du matériau, mesurées par chromatographie à exclusion stérique, sont de 116000 g/mol pour la masse molaire en nombre et de 188000 g/mol pour la masse molaire en poids. Les granulés, préalablement séchés 12h à 50°C, ont été mis en œuvre par extrusion gonflage afin d'obtenir des films de PLA d'une épaisseur d'environ 200 µm (±5%). Le tableau II.1 reprend les conditions d'extrusion utilisées pour l'obtention de ces films.

Profil de température (°C)				Taux de gonflage	Vitesse d'étirage (m/min)	Débit (Kg/h)	Vitesse de vis (rpm)
Zone 1	Zone 2	Zone 3	Filière	1.9	100	30	100
190	200	205	210				

**Tableau II.1** : Conditions d'élaboration des films.

Même si, comme cela en a été discuté au chapitre précédent, le PLA ne se dégrade pas pour des conditions standard de stockage, les propriétés thermomécaniques ont été périodiquement contrôlées afin de s'assurer de la stabilité du matériau. De plus, afin d'effacer l'histoire thermomécanique du matériau, les films utilisés dans cette étude ont été recuits à 70°C (*i.e.*  $T_g + 10^\circ\text{C}$ ) durant 10 min avant chaque test.

Les travaux portant sur l'influence du taux de D-isomère sur les propriétés thermiques et structurales du matériau (chap III) ont été mené sur des copolymères statistiques de PDLLA avec différents taux de D-isomère synthétisés par M. Vert. Le procédé de synthèse utilisé est détaillé dans la référence [Chab1]. Ces matériaux seront dénotés PLA $_x$  où  $x$  représente le taux de L-isomère du copolymère. Les caractéristiques des différents matériaux sont reprises dans le tableau II.2.

Stéréo copolymère	$\%_{ee}$ $= \frac{[L]-[D]}{[L]+[D]}$	Masses molaires (g/mol)		$I_p$
		$M_w$	$M_n$	
PLA50	0	180000	76000	2.4
PLA62.5	25	170000	81000	2.1
PLA75	50	205000	103000	2
PLA92.5	85	180000	95000	1.9
PLA94	88	211000	109000	2
PLA96	92	225000	114000	2
PLA98	96	171000	81000	2.1

**Tableau II.2 : Masses molaires des PDLLA avec différents taux de D-PLA**

Les masses molaires des différents matériaux étant relativement proches, l'influence de ce facteur sur les propriétés du matériau pourra être négligée.

## **II.2) Analyse enthalpique différentielle**

### II.2.a) Analyse enthalpique différentielle « conventionnelle »

L'analyse enthalpique différentielle, communément appelée DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), permet de mesurer les variations d'enthalpie afin de pouvoir déterminer les caractéristiques thermiques du matériau comme les transitions du 1<sup>er</sup> ordre telles que la fusion ou la cristallisation ainsi que les transitions du 2<sup>nd</sup> ordre comme la transition vitreuse.

L'équipement utilisé est une DSC à compensation de puissance. Ce système est constitué de deux fours chauffés à l'aide d'une première boucle dite « boucle principale ». Une seconde boucle, appelée « boucle compensatrice », ajuste sa puissance de chauffe afin de conserver la même température entre le four contenant l'échantillon et le four de référence. La compensation de puissance calorifique  $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$  fournie par la boucle compensatrice est mesurée en fonction de la température. Les essais étant réalisés à pression constante cette puissance calorifique multipliée par la vitesse de chauffe utilisée  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  permet d'avoir accès à la capacité calorifique du matériau  $C_p$  ou plus exactement à la variation de  $C_p$  du matériau en fonction de la température et ainsi aux différentes propriétés thermiques du matériau.

### Dispositif expérimental :

Les essais de DSC réalisés au cours de ce travail ont été effectués à l'aide d'une DSC 7 (*Perkin Elmer*) sur des échantillons ayant une masse d'environ 10 mg placés dans des capsules d'aluminium. L'appareil a été calibré à l'aide d'un échantillon d'indium de haute pureté selon les procédures standard. Afin d'éviter toute oxydation du matériau les fours sont purgés à l'aide d'un flux d'azote. Sauf cas particulier, les essais ont été réalisés à une vitesse de chauffe de 10 °C/min sur une plage de température s'étalant de 25°C à 180°C. Avant tout traitement thermique les échantillons sont maintenus à la température initiale durant 5min afin que le matériau soit à l'équilibre thermodynamique.

Dans toute l'étude, la température de transition vitreuse a été définie comme étant la température à mi-hauteur du saut de capacité calorifique et les températures de fusion et de cristallisation sont prises au maximum des pics correspondant. Les taux de cristallinité massiques  $\chi_c$  ont quant à eux été déterminés en utilisant la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion mesurée par intégration de l'aire sous la courbe de fusion du thermogramme et  $\Delta H_f^0$  l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait de PLA de taille infinie.

Cette enthalpie standard de fusion a été prise égale à 93 J/g [Fisc1] pour la forme cristalline  $\alpha$  du PLA. Les séquences utilisées afin d'étudier les cinétiques de cristallisation de notre matériau sont présentées dans le tableau II.3.

Cristallisation anisotherme	Cristallisation isotherme depuis l'état fondu	Cristallisation isotherme depuis l'état solide
1) Maintien du matériau 5 min à 180°C 2) Refroidissement à une vitesse $v_c$ jusqu'à 25°C 3) Maintien 1 min à 25 °C 4) Chauffe jusqu'à 180°C à 10 °C/min	1) Maintien du matériau 5 min à 180°C 2) Refroidissement du matériau jusqu'à $T_c$ à une vitesse de 40 °C/min 3) Isotherme d'une durée $t_c$ 4) Refroidissement jusqu'à 25°C à une vitesse de 40 °C/min 5) Maintien 1 min à 25°C 6) Chauffe jusqu'à 180°C à 10 °C/min	1) Maintien du matériau 5 min à 180°C 2) Refroidissement du matériau jusqu'à 25°C à une vitesse de 40 °C/min 3) Maintien 1 min à 25°C 4) Chauffe jusqu'à $T_c$ à une vitesse de 40 °C/min 5) Isotherme d'une durée $t_c$ 6) Refroidissement jusqu'à 25° à 40 °C/min 7) Maintien 1 min à 25° 8) Chauffe jusqu'à 180°C à 10 °C/min

Tableau II.3 : programmes de chauffe utilisés pour l'étude de la cristallisation du PLA

*N.B.* Les taux de cristallinité sont mesurés lors de la dernière chauffe de la séquence.

### II.2.b) Analyse enthalpique différentielle à modulation de température

Afin de découpler les transitions du premier et du second ordre intervenant durant la chauffe du matériau, des essais de DSC à modulation de température ont été effectués. Le principe général reste le même que pour la DSC conventionnelle décrit précédemment, à savoir une mesure de flux de chaleur en fonction de la température, la seule différence étant que la montée (ou descente) en température appliquée à l'échantillon n'est plus monotone mais oscille périodiquement autour d'une température moyenne comme l'illustre la figure II.1.

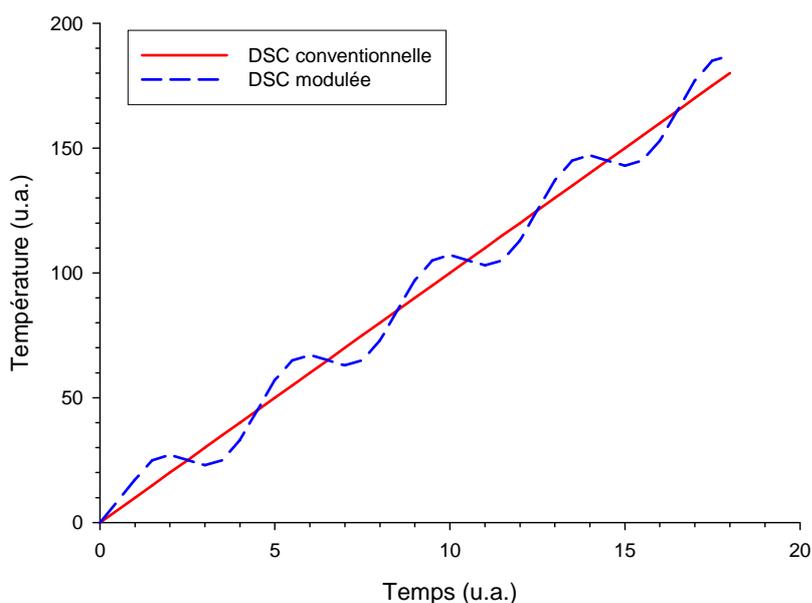


Fig II.1 Illustration du principe de la chauffe modulée en température.

Le signal modulé est ensuite déconvolué, via la transformée de Fourier, en deux composantes :

- Le signal « réversible », correspondant à l'évolution du  $C_p$  absolu du matériau avec la température.
- Le signal « non réversible », correspondant aux événements exothermiques ou endothermiques se produisant durant le traitement thermique.

#### Dispositif expérimental :

Les essais d'analyse calorimétrique à modulation de température ont été effectués sur une DSC Diamond (*Perkin Elmer*) en utilisant la méthode Stepscan. Selon cette méthode, la modulation de température appliquée à l'échantillon n'est pas sinusoïdale mais en dents de scies comme l'illustre la figure II.2

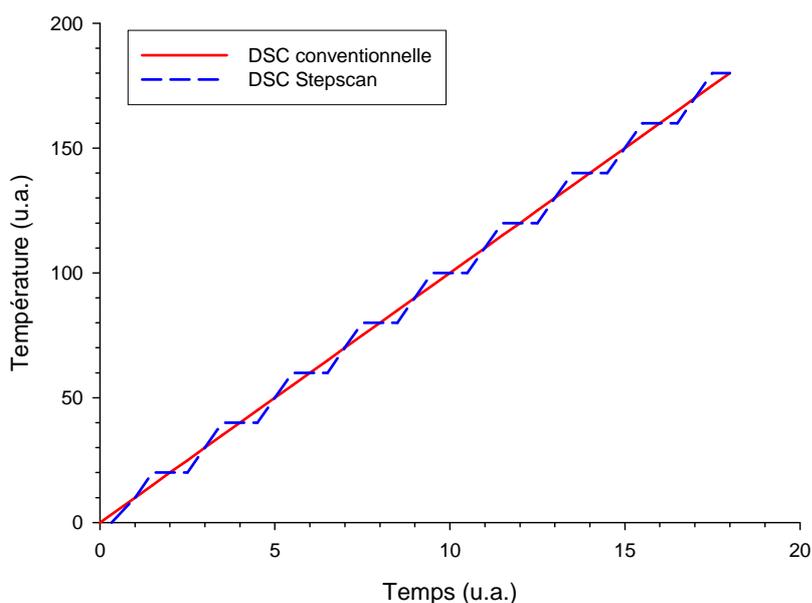


Fig II.2 Illustration du mode Stepscan

Le principe restant le même, les informations obtenues sont identiques. L'appareil a été calibré en capacité calorifique à l'aide d'un échantillon de saphir dont la capacité calorifique en fonction de la température est parfaitement connue et en température à l'aide d'un échantillon d'indium de haute pureté selon la même méthode que précédemment.

Les essais ont été réalisés sur des échantillons d'environ 10 mg en utilisant les paramètres de modulation suivants :

- incrément de température : 2 °C
- vitesse de chauffe : 2 °C/min
- durée de l'isotherme : 1min

### **II.3) Analyse mécanique différentielle**

#### II.3.a) Analyse mécanique différentielle en traction

Le comportement viscoélastique du matériau a été étudié afin de caractériser les processus de relaxation moléculaire en fonction de la température et/ou de la fréquence. L'échantillon étudié est soumis à une déformation uni-axiale  $\varepsilon$  sinusoïdale de faible amplitude de type :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

La contrainte  $\sigma$  mesurée est déphasée d'un angle  $\delta$  par rapport à la sollicitation initiale :

$$\sigma(t) = \Sigma + \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Avec  $\Sigma$  la précontrainte appliquée lors de l'essai afin d'éviter le flambage de l'échantillon.

Cette mesure donne alors accès au module complexe  $E^*$  défini par :

$$E^* = [\sigma^*/\epsilon^*] = E' + iE''$$

Avec :

- $E' = E^* \cos(\delta)$  : le module de conservation ou module élastique. Cette valeur représente la réponse instantanée du matériau c'est-à-dire la partie de l'énergie accumulée sous forme élastique par celui-ci.
- $E'' = E^* \sin(\delta)$  : le module de perte qui correspond à l'énergie dissipée dans le matériau par frottement visqueux.
- $\tan(\delta) = E''/E'$  : le coefficient de frottement visqueux.

#### Dispositif expérimental :

L'étude des propriétés viscoélastiques du matériau a été réalisée à l'aide d'un viscoélasticimètre RSA3 (*TA instruments*). Les essais ont été réalisés en tension sur une gamme de température allant de 25°C à 150°C avec des fréquences variant de 10<sup>-3</sup> Hz à 10<sup>2</sup> Hz. La déformation imposée est généralement égale à  $\epsilon_0 = 0.05\%$ . Les échantillons utilisés pour ce type d'expérience sont parallélépipédiques de dimensions : 10x5x0.2 mm<sup>3</sup>.

#### [II.3.b\) Analyse mécanique différentielle en torsion](#)

Le principe est le même que celui précédemment exposé à ceci près que l'échantillon n'est plus soumis à une déformation élongationnelle mais à une déformation en cisaillement. De la même manière que précédemment, la mesure du couple  $\tau$ , déphasée par rapport à la sollicitation initiale d'un angle  $\delta$ , donne accès à :

- $G'$  : le module de cisaillement
- $G''$  : le module de perte
- $\tan\delta$  : le coefficient de frottement visqueux

#### Dispositif expérimental :

L'étude des propriétés viscoélastiques du matériau en cisaillement a été réalisée à l'aide d'un viscoélasticimètre ARES (*TA instruments*). Les essais ont été réalisés en torsion sur une gamme de température allant de 25°C à 150°C avec des fréquences variant de 10<sup>-3</sup> Hz à 10<sup>2</sup> Hz pour une déformation imposée généralement égale à  $\epsilon_0 = 0.1\%$ . Les échantillons utilisés pour ce type d'expérience sont parallélépipédiques de dimensions : 22x12x1 mm<sup>3</sup>.

### II.3.c) Temps de relaxation des macromolécules : modèle de Doi-Edwards

#### II.3.c.i) Généralités

Doi et Edwards ont postulé que, à des températures proches de  $T_g$ , la relaxation des chaînes macromoléculaires est la somme de trois processus à savoir : la relaxation, la rétraction et la reptation. Chaque processus est caractérisé par un temps caractéristique, respectivement  $\tau_a$ ,  $\tau_b$  et  $\tau_c$ . Le temps de relaxation de Rouse  $\tau_a$ , temps caractéristique le plus rapide, peut se calculer en utilisant l'équation :

$$\tau_a = \frac{a^2 \xi (M_e / M_0)^2}{6 \Pi^2 k T_0}$$

Avec  $M_e$  la masse entre enchevêtrements,  $M_0$  la masse molaire d'une unité de répétition,  $a$  la longueur caractéristique de l'unité de répétition,  $\xi$  le coefficient de frottement,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T_0$  la température pour laquelle est calculé  $\tau_a$ .

Les temps de rétraction et de reptation sont quant à eux proportionnels à  $\tau_a$  et sont définis par :

$$\begin{aligned}\tau_b &= 2\tau_a (n/n_e)^2 \\ \tau_c &= 6\tau_a (n/n_e)^3\end{aligned}$$

Avec  $n$  le nombre d'unités monomères entre enchevêtrement défini par  $n = M_n / M_0$  avec  $M_n$  la masse molaire en nombre et  $n_e = M_e / M_0$ , le nombre de motifs entre deux enchevêtrements.

Le calcul des différents temps de relaxation implique donc la connaissance de  $M_n$ ,  $M_e$ ,  $a$  et  $\xi$ . Dans notre cas  $M_n$  a été déterminé par chromatographie à exclusion stérique (*cf* chap III.1). Nous allons maintenant détailler la procédure utilisée pour déterminer  $M_e$ ,  $a$  et  $\xi$ .

#### II.3.c.ii) Détermination de $M_e$

$M_e$  a été mesurée à partir des données en viscoélasticité en torsion obtenues pour le PLA amorphe en utilisant la formule :

$$M_e = \frac{\rho R T}{G_N^0}$$

Où  $M_e$  représente la masse entre enchevêtrement du matériau,  $\rho$  sa densité à la température considérée (1.24 g.cm<sup>-3</sup> pour le PLA [Uray1]),  $T$  la température,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $G_N^0$  la valeur du module de conservation prise au minimum du module de perte après le passage de la relaxation principale comme illustré sur la figure II.3.

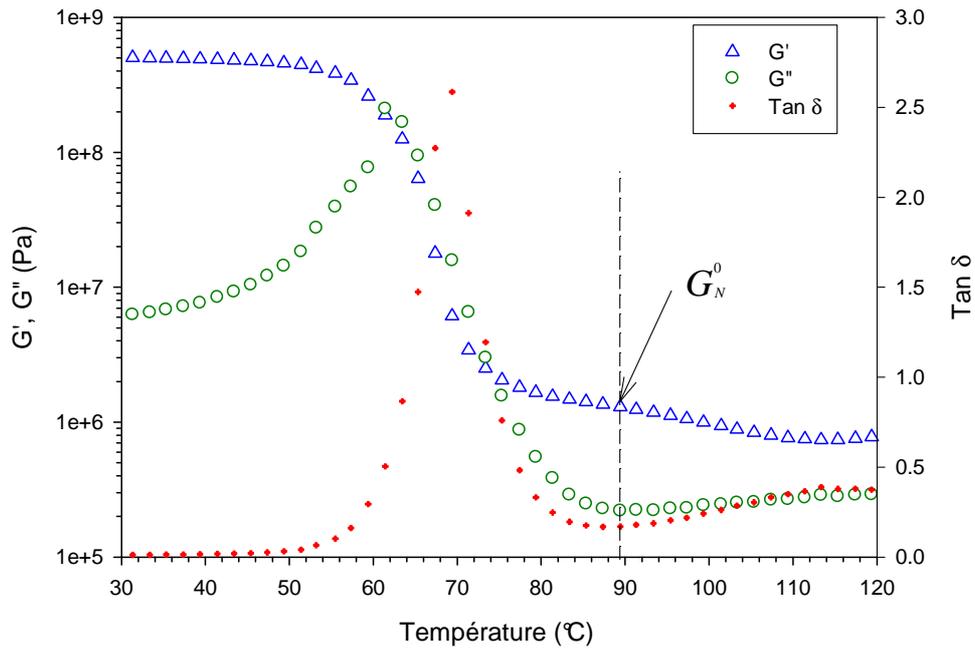


Fig II.3 : Evolution du module de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la température

### II.3.c.iii) détermination de $a^2\xi$

Il est possible de déterminer la valeur  $a^2\xi$  à partir des courbes maîtresses, ( $G'$ ,  $G''$ ) en fonction de la fréquence, construites à une température de référence  $T_0$ . En effet, comme l'illustre la figure II.4 pour des températures proches de  $T_g$  il existe un petit intervalle de fréquence pour lequel  $G'$  est égal à  $G''$ .

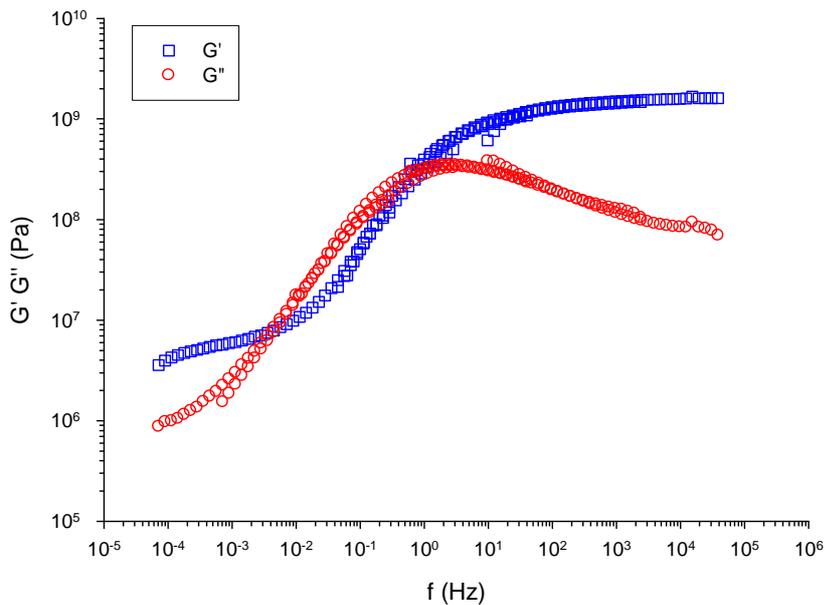


Fig II.4 : courbe maîtresse déterminée à une température de référence  $T_0 = 65^\circ\text{C}$

Dans cet intervalle de fréquence il est possible d'accéder à  $a^2\xi$  en utilisant la relation :

$$G' = G'' = \left( \frac{a\rho N}{4M_0} \right) \left[ \frac{\xi kT}{3} \right]^{1/2} f^{1/2} \quad \text{avec } N \text{ le nombre d'Avogadro.}$$

Une autre méthode permettant de déterminer  $a^2\xi$  est de tracer deux droites tangentes aux courbes de pentes 0 et  $1/2$  dans la zone plateau et dans la zone de transition respectivement. La fréquence  $f_{tr}$  à laquelle s'intersectent les deux droites est reliée à  $a^2\xi$  par la relation :

$$f_{tr} = \frac{48kT}{a^2(M_e/M_0)^2\xi}$$

Dans cette étude les deux méthodes ont été utilisées, les résultats obtenus étant en accord.

#### **II.4) La diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) permet d'avoir accès aux informations concernant la structure du matériau à l'échelle moléculaire. Cette technique est largement utilisée afin de déterminer et caractériser la ou les phases cristallines des matériaux. Cette technique permet également d'obtenir d'autres informations comme par exemple sur la texture du matériau. Par ailleurs, les récents développements techniques et informatiques permettent d'obtenir des informations précises sur la structure (*i.e.* l'arrangement local des macromolécules) de la phase amorphe du polymère. Finalement la diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus précises pour quantifier les proportions des différentes phases d'un matériau. En effet, les intensités diffractées et diffusées par le matériau sont directement proportionnelles au nombre d'atomes diffractant (pour le cristal) et diffusant (pour la phase amorphe) et donc, le rapport entre la somme des aires des pics cristallins et l'aire totale donne accès au taux de cristallinité  $\chi_c$ . Le taux de cristallinité ainsi calculé est un taux de cristallinité « absolu » contrairement à la mesure faite par DSC où le taux de cristallinité obtenu est massique. L'avantage de cette mesure est qu'elle ne fait pas intervenir de constantes déterminées expérimentalement contrairement à l'analyse enthalpique différentielle où l'enthalpie standard de fusion doit être connue. Celle-ci étant déterminée expérimentalement une plus grande incertitude demeure sur le taux de cristallinité mesuré.

##### Dispositif expérimental :

Les analyses qualitatives ont été effectuées sur un diffractomètre équipé d'un tube à rayons X scellé avec une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), le faisceau incident étant filtré à l'aide d'un filtre nickel afin d'éliminer la radiation  $K_\beta$  et le rayonnement continu émis par le tube. Les expositions, d'une durée de quinze minutes, ont été effectuées en utilisant une

tension d'accélération de 40 kV et une intensité de 40 mA. Le signal diffracté est collecté sur une caméra CCD Photonic science.

Les analyses quantitatives ont été effectuées sur un diffractomètre équipé d'une anode tournante Bruker Nonius FR591, en travaillant à une tension d'accélération de 50kV et une intensité de 100 mA. Le faisceau produit, de longueur d'onde  $K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ , est collimaté à l'aide de miroirs Osmic et les clichés sont collectés sur un détecteur imaging plate MAR345.

#### Analyse des clichés de diffraction :

Avant analyse, différentes corrections sont effectuées sur les clichés obtenus :

- la correction de distorsion spatiale du détecteur.
- la correction du « dark » qui correspond a la correction du bruit de fond de la caméra.
- la correction du « blanc » pour éliminer les imperfections d'alignement du faisceau.
- la correction de tilt qui corrige la non perpendicularité du détecteur par rapport au faisceau incident.

Ces corrections effectuées, on obtient une image 2D fonction des angles  $2\theta$  et  $\varphi$  définis comme suit (Fig II.5) :

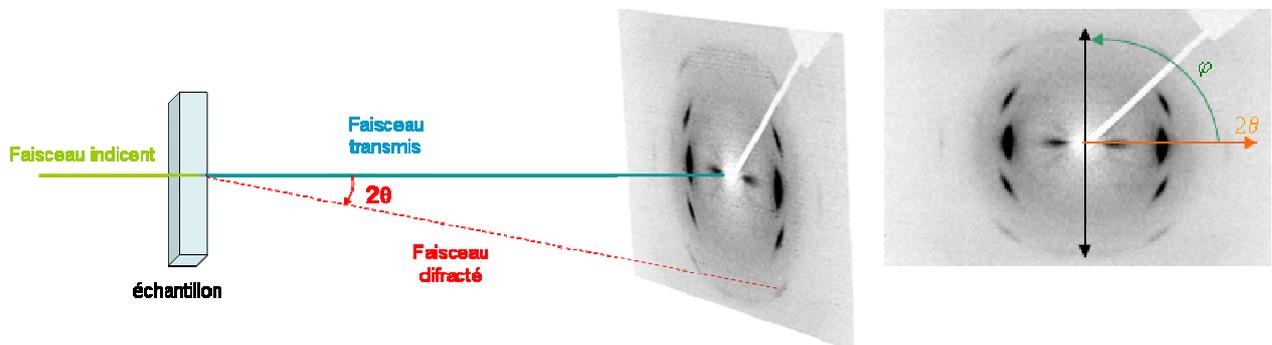


Fig II.5 : Exemple d'un cliché de diffraction obtenu sur un échantillon de PLA déformé (l'axe de sollicitation est vertical)

Avec :

- $2\theta$  l'angle de Bragg, qui correspond à l'angle entre le faisceau transmis et le faisceau diffracté.
- $\varphi$  l'angle azimutal. Dans cette étude l'origine de cet angle est prise à partir de la direction perpendiculaire à l'axe de sollicitation.

Pour obtenir les spectres d'intensité intégrée  $I = f(2\theta)$ , les images ont été intégrées à l'aide du logiciel FIT2D<sup>®</sup>.

Nous allons maintenant détailler les différentes méthodes utilisées lors du traitement des profils d'intensité.

#### II.4.a. Calcul des tailles de domaines cohérents :

Les tailles de domaines cristallins diffractant de manière cohérente correspondent à la taille des blocs cristallins dans lesquels aucun défaut n'est présent. La taille des éléments diffractant de façon cohérente est liée à la largeur des pics de diffraction par la loi de Debye-Scherrer définie par :

$$K = \frac{\psi \times \lambda}{FWHM \times \cos(\theta_{hkl})}$$

Avec  $K$  : la taille du domaine cohérent selon la direction perpendiculaire à la famille de plans ( $hkl$ )

$\Psi$  : un facteur correcteur lié au dispositif expérimental (généralement  $\psi = 0.9$ )

$\lambda$  : la longueur d'onde utilisée

FWHM : la largeur à mi-hauteur de la raie ( $hkl$ ) considérée (en radians)

$\theta_{hkl}$  : l'angle de diffraction considéré (en radians)

#### II.4.b. Déconvolution des profils d'intensité intégrée

Afin de pouvoir quantifier les différentes phases du matériau les profils d'intensité ont été déconvolués en utilisant le logiciel Peakfit<sup>®</sup>. Les différentes étapes de cette déconvolution sont décrites ci-dessous.

##### i) Choix des fonctions utilisées

Les fonctions utilisées pour déconvoluer les spectres sont des fonctions gaussiennes. Ces fonctions ont été choisies d'une part de manière empirique car elles permettaient un bon ajustement du profil et d'autre part car déjà utilisées dans la littérature pour le PLA [Mano1].

Une fonction gaussienne est définie par :

$$I(x) = I^o \times e^{-0.5 \times \left[ \frac{x-x^o}{\Delta x} \right]^2}$$

Avec :  $x^o$  : la position du centre du pic

$\Delta x$  : la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM)

$I^o$  : l'intensité maximale du pic

Trois cas ont été rencontrés lors de cette étude, chacun d'eux étant associé à une structure particulière. Le principe utilisé pour la déconvolution de ces différents cas va maintenant être décrit.

### ii) Déconvolution du profil d'un matériau amorphe

La figure II.6 présente le profil d'intensité intégrée et la déconvolution dans le cas d'un PLA amorphe isotrope. En effet, ce dernier est uniquement composé de raies larges dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'ordre de  $3^\circ$  pour  $\lambda = 0.51\text{\AA}$  ( $\approx 9^\circ$  pour  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ).

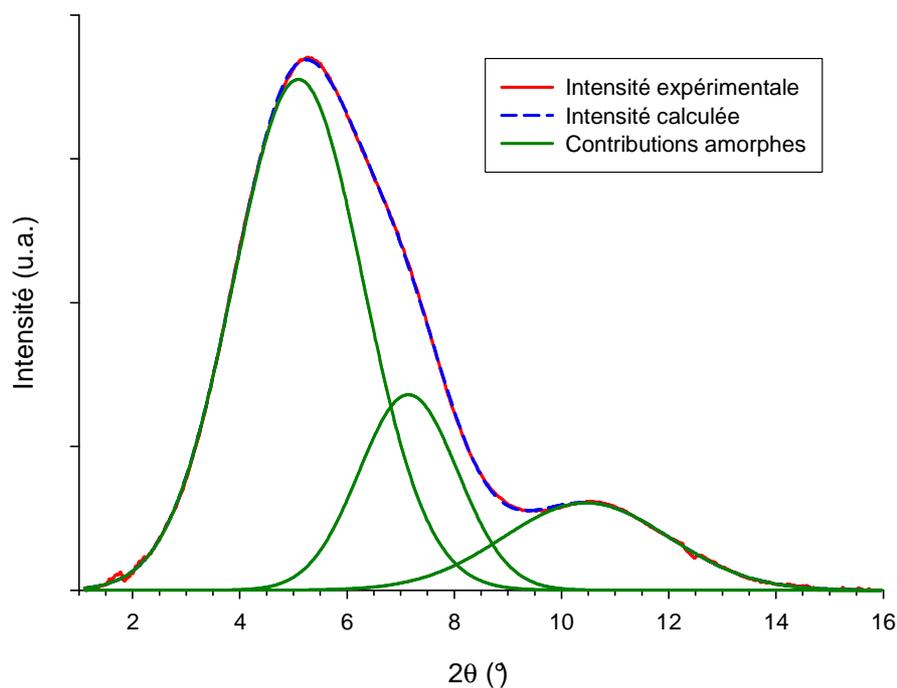


Fig II.6 : Diagramme de diffraction d'un échantillon de PLA amorphe isotrope ( $\lambda = 0.51\text{\AA}$ )

Dans cette étude le halo amorphe a été déconvolué en trois gaussiennes centrées sur les angles  $2\theta \approx 5.5^\circ$  et  $2\theta \approx 7.5^\circ$  et  $2\theta \approx 11^\circ$  respectivement. Le fait d'utiliser trois fonctions afin de décrire le halo amorphe sera justifié et discuté dans la suite du manuscrit.

### iii) Déconvolution du profil d'un matériau semi-cristallin

La figure II.7 représente le profil d'intensité intégrée obtenu pour un échantillon semi-cristallin cristallisé thermiquement. Contrairement au cas précédent des pics fins, caractéristiques de la phase cristalline, sont superposés au halo amorphe.

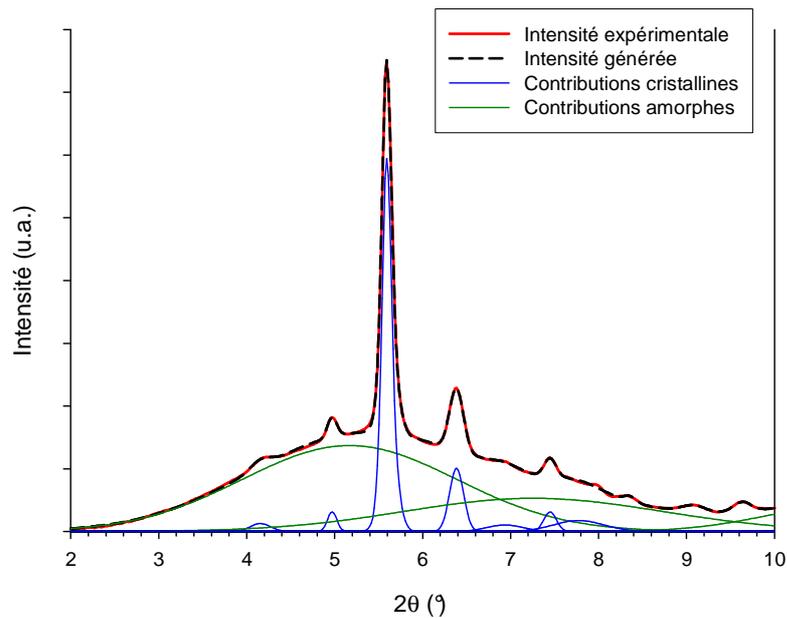


Fig II.7 : Diagramme de diffraction d'un échantillon de PLA semi-cristallin isotrope ( $\lambda = 0.51\text{\AA}$ )

Les fonctions choisies pour décrire les pics cristallins sont également des gaussiennes ayant une largeur à mi-hauteur (FWHM) faible ( $0.05^\circ < \text{FWHM} < 0.5^\circ$ ). Ces fonctions sont superposées au profil d'intensité obtenu précédemment pour le matériau amorphe. Les positions des pics obtenus ainsi que les rapports d'intensités entre ces pics ont été comparés avec la littérature avec une bonne corrélation.

#### iv) Déconvolution du profil d'un matériau mésomorphe

L'analyse des clichés de diffraction a, dans certains cas lesquels seront décrits dans le chapitre IV, laissé apparaître la présence d'une phase mésomorphe. Cette phase, obtenue uniquement par étirage du PLA, est caractérisée par la présence de taches de diffraction diffuses perpendiculaires à l'axe ainsi que de deux taches diffuses parallèlement à l'axe de sollicitation (Fig II.8.a).

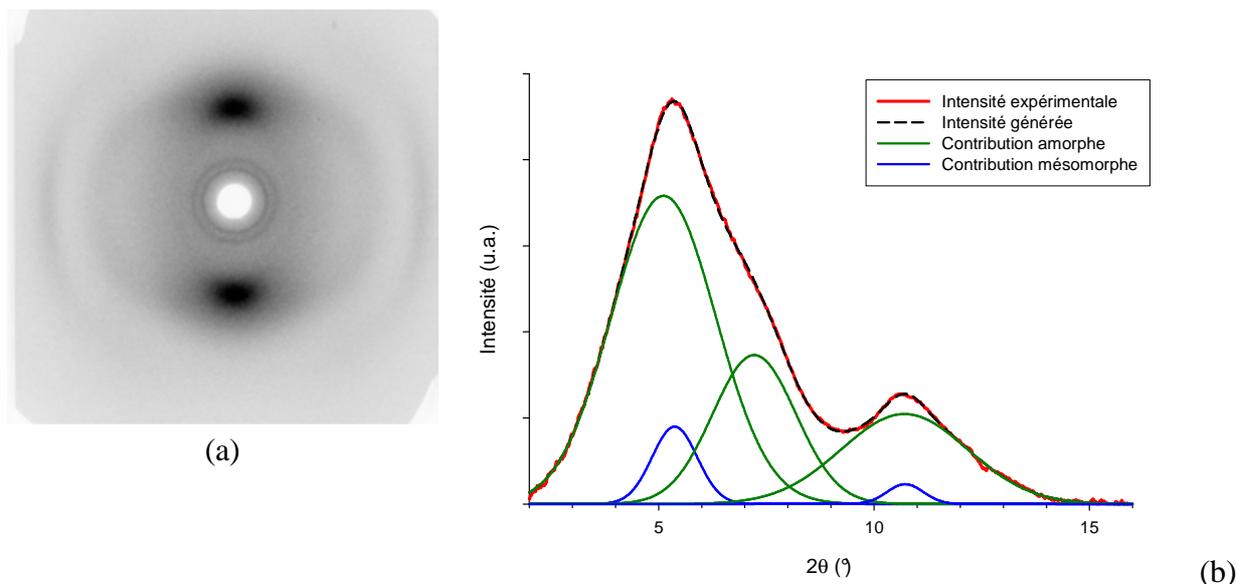


Fig II.8 : (a) Cliché WAXS d'un échantillon de PLA mésomorphe et (b) profil d'intensité intégrée correspondant ( $\lambda = 0.51\text{\AA}$ )

Ces taches de diffraction diffuses se retrouvent sur le profil d'intensité intégrée associé (Fig II.8.b) sur lequel on observe la présence de deux pics supplémentaires centrés sur  $2\theta \approx 5.2^\circ$  pour les taches perpendiculaires à l'axe de sollicitation et  $2\theta \approx 11^\circ$  pour les taches parallèles à cet axe. Afin de déconvoluer le profil d'intensité obtenu, deux fonctions gaussiennes ont été ajoutées à celles utilisées dans le cas d'un matériau amorphe. Ces dernières sont caractérisées par une largeur à mi-hauteur intermédiaire (typiquement  $1^\circ$  pour  $\lambda = 0.51\text{\AA}$ ) et sont superposées au profil utilisé précédemment pour décrire la phase amorphe du matériau.

#### II.4.c. Calcul du taux de phase

Le taux des différentes phases a été calculé en faisant le rapport des aires des pics relatifs à la phase considérée sur l'aire totale du spectre intégré. La méthode de calcul plus rigoureuse développée par Hermans et Weidinger [Herm2] faisant intervenir les masses volumiques de chaque phase n'a pas été utilisée car pour le PLA les densités des phases amorphes et cristallines sont très proches [Sasa1-Uray1] et la différence de densité a donc été négligée.

#### II.4.d. Evaluation de l'orientation de la phase amorphe

Les fonctions d'orientation permettent de quantifier l'orientation de la phase cristalline et/ou de la phase amorphe d'un matériau. Le concept de fonction d'orientation a été introduit par Hermans et al. [Herm1] afin de pouvoir quantifier le degré d'orientation des cristaux dans des fibres semi-cristallines.

L'orientation peut être évaluée à partir d'expériences de WAXS en utilisant le profil d'intensité azimutal à partir duquel peut être déterminé le facteur d'orientation d'Hermans  $f$  défini par :

$$f = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2\phi \rangle - 1)$$

avec  $\langle \cos^2\phi \rangle$  le cosinus carré moyen de l'angle entre l'axe cristallographique considéré du cristal et l'axe de sollicitation calculé en utilisant l'équation :

$$\langle \cos^2\phi_{hkl} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\phi) \cdot \sin(\phi) \cos^2(\phi) d\phi}{\int_0^{2\pi} I(\phi) \cdot \sin(\phi) d\phi}$$

$\Phi$  prenant son origine selon l'axe de sollicitation.

Pour une orientation isotrope  $f$  sera nul, alors que pour une orientation totale de l'axe considéré selon la direction d'étirage  $f$  sera égal à 1 ( $f = -0.5$  pour une orientation perpendiculaire à l'axe de sollicitation).

Le même raisonnement appliqué à la phase amorphe permet d'en déterminer l'orientation [Wilc1, Bian1]. Néanmoins, les travaux de Pick et al. ont montré que cette méthode sous-estimait systématiquement la valeur de la fonction d'orientation réelle de la phase amorphe et donc qu'il fallait appliquer un facteur correctif à la valeur obtenue [Pick1].

La détermination de ce facteur correctif n'étant pas triviale, et de plus, l'analyse des facteurs d'orientation dans le cadre de ce travail restant semi-quantitative, le facteur correctif n'a pas été calculé dans notre étude.

#### II.4.e. Calcul des fonctions de corrélation de paires

La fonction de corrélation de paires, également appelée fonction de distribution de paire (PDF : *pair distribution function*) est une fonction dans l'espace réel indiquant la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés d'une distance  $r$  dans le matériau. Cette fonction permet donc de décrire la structure d'un matériau.

La fonction de corrélation de paires est définie par :

$$\rho_0 g(r) = \rho_0 + \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty [S(q) - 1] \sin(qr) q dq$$

Avec  $\rho_0$  la densité atomique du matériau,  $q$  le vecteur diffusion défini par  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $r$  la distance entre deux atomes dans l'espace réel et  $S(q)$  la fonction de structure du matériau calculée à partir des données expérimentales. La méthodologie détaillée permettant le calcul de la fonction de corrélation de paires ne sera pas exposée ici, néanmoins une description détaillée est disponible dans la référence [Bill1]. Dans cette étude les fonctions de corrélation de paires ont été calculées à l'aide du logiciel PDFGetX2 [Qiu1].

## **II.5) La diffusion des rayons X**

La diffusion des rayons X trouve son origine dans les hétérogénéités de densité électronique à plus grande échelle au sein d'un matériau. D'un point de vue technique le principe est le même que pour la diffraction des rayons X mis à part le fait que la collecte des clichés se fait à des distances plus importantes. Cette technique permet d'avoir des informations, d'une part sur la taille des objets (dans la gamme : 1 à 100 nm), et d'autre part sur leur orientation.

Dans le cas des polymères semi-cristallins la diffusion des rayons X permet, en général, de définir la taille des domaines amorphes et cristallins à condition que ces derniers soient arrangés de manière périodique. Cette technique permet également de déterminer les mécanismes de déformation plastiques couramment rencontrés lors de la déformation des polymères comme la fibrillation ou le craquelage.

### Dispositif expérimental

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre équipé d'un tube à rayon X avec une anticathode de cuivre, le faisceau incident étant filtré à l'aide d'un filtre nickel pour les mêmes raisons que celles exposées pour la diffraction aux grands angles. Les expositions, d'une durée de quinze minutes, ont été effectuées en utilisant une tension d'accélération de 40kV et une intensité de 40mA. Le signal diffracté est collecté sur une caméra CCD Photonic science distante d'environ 80cm de l'échantillon. Une section à vide dans laquelle règne un vide primaire est placée entre l'échantillon et le détecteur afin d'éviter la diffusion et l'absorption par l'air du faisceau diffusé.

### Analyse des images de diffusion X

A partir des images obtenues en diffusion X, auxquelles sont appliquées les mêmes corrections que dans le cas de la diffraction, les profils d'intensité sont calculés par intégration azimutale des clichés et sont représentés en fonction du vecteur d'onde  $q$  ( $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ )

Selon les objets observés différents types d'analyse sont effectués :

### II.5.a. Détermination de la longue période

L'analyse en diffusion X d'un échantillon semi-cristallin isotrope donne généralement un cliché comme celui représenté sur la figure II.9.a. sur lequel on remarque la présence d'un anneau caractéristique de la longue période (*i.e.* la distance associée à l'alternance « blocs cristallins- blocs amorphes »).

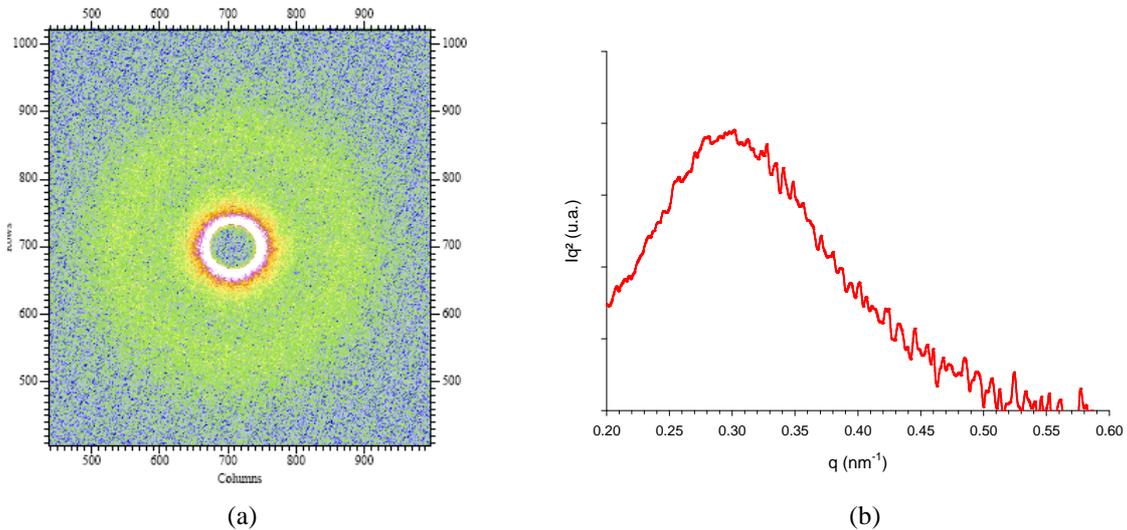


Fig II.9 : (a) Cliché SAXS d'un échantillon de PLA semi-cristallin et (b) profil d'intensité corrigé correspondant

La représentation corrigée de Lorentz  $Iq^2 = f(q)$  obtenue à partir du cliché SAXS (fig II.9.b)

permet d'accéder à la longue période  $L_p$  du matériau via la relation : 
$$L_p = \frac{2\pi}{q_{\max}}$$

### II.5.b. Analyse d'un cliché de craquelure

La diffusion X est particulièrement adaptée à l'analyse des craquelures. En effet, ces objets ont une signature caractéristique en diffusion comme l'illustre la figure II.10 sur laquelle est représenté le cliché de diffusion X d'un échantillon de PLA dans lequel des craquelures ont été induites.

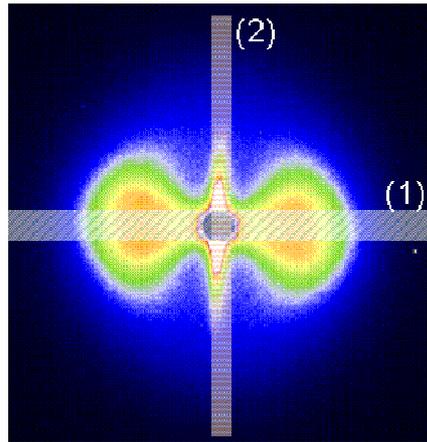


Fig II.10 : cliché de diffusion X obtenu sur un échantillon de PLA déformé à 25°C présentant des craquelures (l'axe de sollicitation est vertical)

Le profil d'intensité obtenu dans la zone 1 apporte des informations sur la structure interne de la craquelure à différentes échelles comme le montre la figure II.11 qui représente un profil d'intensité typique obtenu pour le PLA.

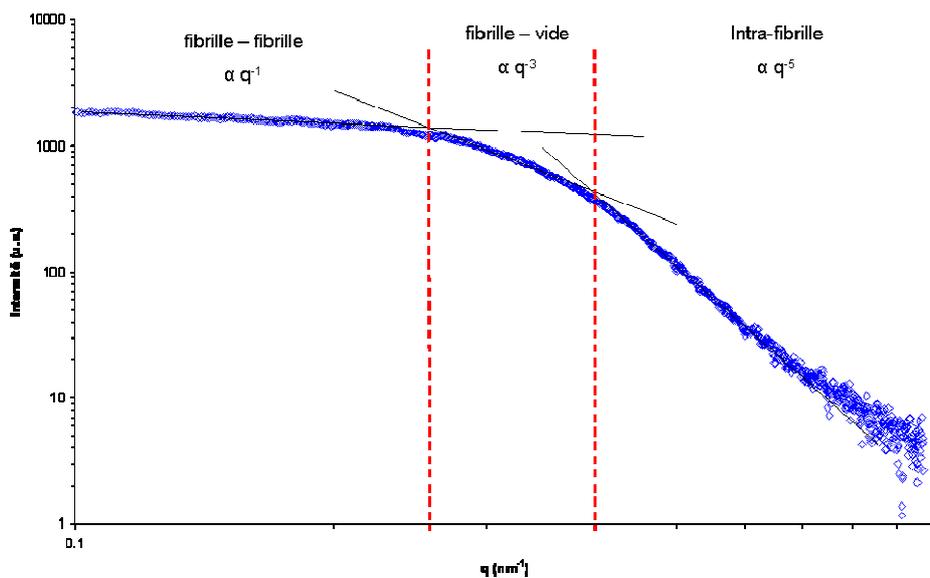


Fig II.11 : Représentation log-log de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q dans la zone 1

Le traitement de ces données nécessite en outre la connaissance de la fraction volumique des fibrilles  $V_f$  qui, dans notre cas, n'a pu être déterminée. La zone (1) a donc été traitée en déterminant uniquement la distance moyenne entre les fibrilles  $D_0$  qui constituent la craquelure en utilisant la méthode de la référence [Brow1].

Cette « longue période » est déterminée de la même manière que précédemment en représentant le profil  $Iq^2 = f(q)$  (Fig II.12) le maximum de ce profil correspondant à  $2\pi/D_0$ . Ce traitement est à utiliser en première approche car il surestime la distance moyenne entre les fibrilles.

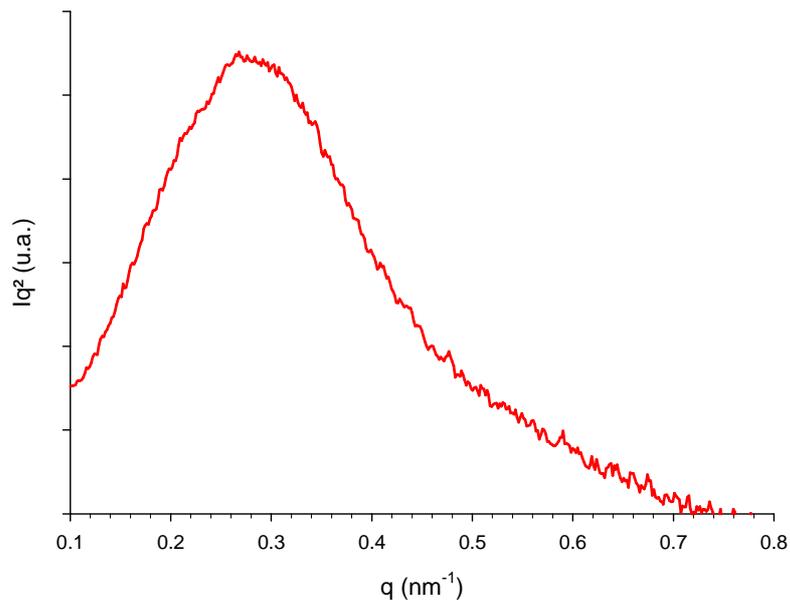


Fig II.12 : Représentation  $Iq^2 = f(q)$  du profil d'intensité pris selon la zone 1

La zone 2 correspond quant à elle à l'épaisseur de la craquelure le long de la direction de sollicitation. Dans cette étude, le signal de la zone (2) sera traité uniquement de manière qualitative en interprétant notamment la forme du signal récolté dans cette zone.

### II.5.c. Analyse d'un cliché de fibrille

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée pour l'analyse des clichés obtenus dans le cas où le matériau présente une morphologie fibrillaire. Le cliché type de cette morphologie est présenté sur la figure II.13.a.

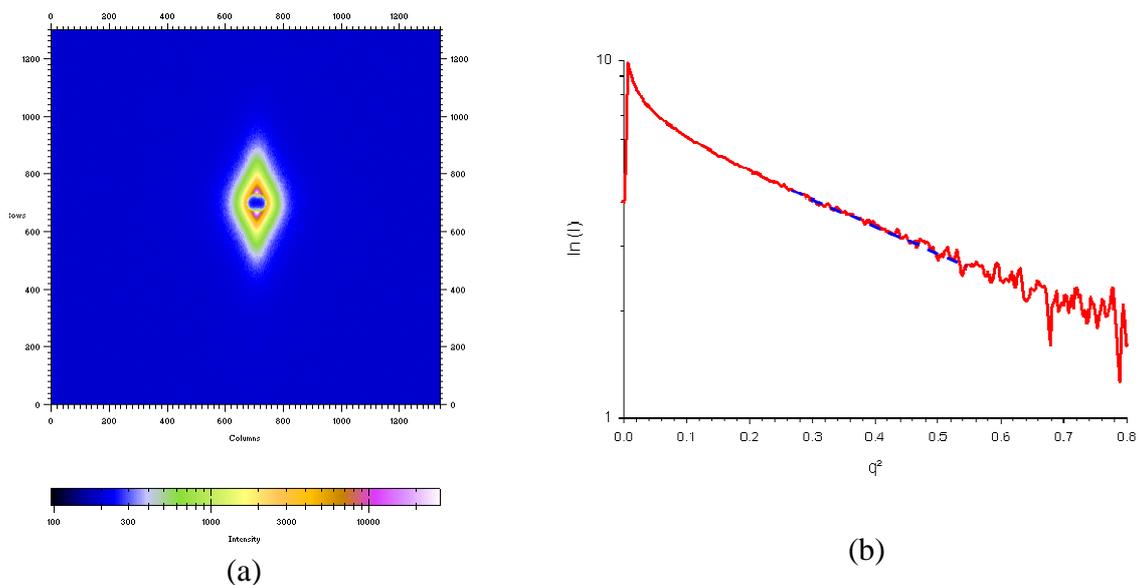


Fig II.13 : (a) Cliché SAXS typique d'une morphologie fibrillée et (b) profil d'intensité associé (l'axe de sollicitation est vertical)

Dans cette région, une analyse de Guinier est possible afin de déterminer le rayon de giration  $R_g$  des particules diffusantes (*i.e.* les microfibrilles) :

$$I(q) \propto I_0 \cdot \exp\left(-\frac{Rg^2 q^2}{3}\right)$$

En assimilant les fibrilles à des cylindres de rayon  $R_c$  orientés selon un axe préférentiel, comme c'est le cas lors d'un étirage uniaxial, l'équation précédente devient :

$$I(q) \propto I_0 \cdot \exp\left(-\frac{Rc^2 q^2}{4}\right)$$

La partie linéaire observée sur le graphe  $\ln(I) = f(q^2)$  (Fig II.13.b) permet donc de déterminer  $R_c$ .

Finalement, quelques exemples de structures couramment rencontrés dans les polymères déformés ainsi que les clichés de diffusion associés sont repris sur la figure II.14.

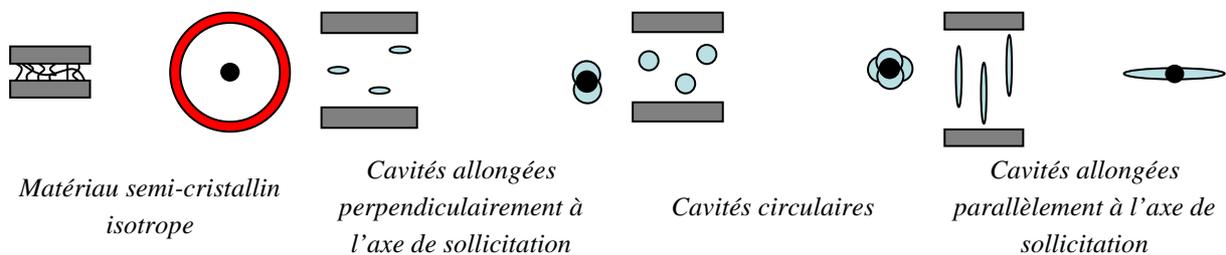


Fig II.14 : Exemples de structures couramment rencontrés dans les polymères et clichés de diffusion X correspondants (l'axe de sollicitation vertical)

## II.6) L'analyse par rayons X sur synchrotron

Le développement des sources synchrotron a permis de grandes avancées dans de nombreux domaines scientifiques tant sur un plan technique que fondamental ou appliqué. L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) est la première installation de rayonnement synchrotron de 3<sup>ème</sup> génération dans le domaine des rayons X. La figure II.15 représente schématiquement l'ESRF.

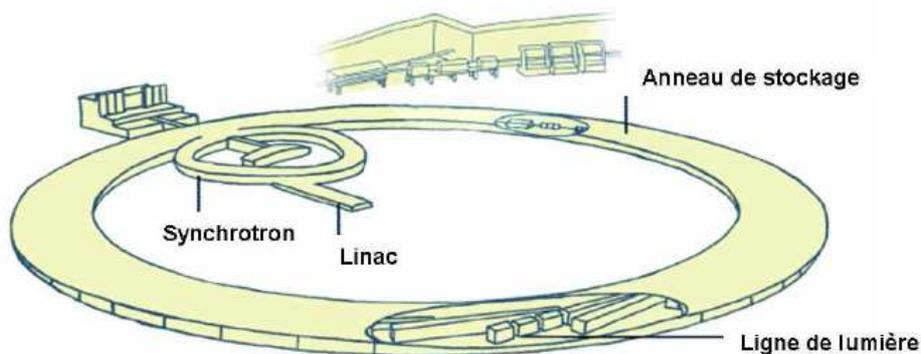


Fig II.15 : représentation schématique de l'ESRF (d'après [ESRF1])

Les électrons sont produits par un canon à électrons puis accélérés dans un accélérateur linéaire (LINAC = **L**inear **A**CCelerator) et sont ensuite injectés dans un accélérateur circulaire : le synchrotron (300m de circonférence). Le rôle de cet anneau est d'amener l'énergie des électrons à environ 6GeV. Ils sont alors transférés dans l'anneau de stockage (~ 850m de circonférence) où ils peuvent circuler à énergie constante pendant plusieurs heures. L'énergie perdue par rayonnement par les électrons au cours de leur révolution est restituée par des cavités radiofréquences où sont installées les lignes de lumière.

Une ligne de lumière, représentée schématiquement sur la figure II.16, est composée de 3 parties :

- *la cabine optique* où sont placés les instruments qui permettent de modifier les caractéristiques du faisceau (monochromation, collimation, longueur d'onde...)
- *la cabine expérimentale* où se trouvent les dispositifs expérimentaux et les détecteurs.
- *La salle de contrôle* où se trouvent les dispositifs d'acquisition et de contrôle des systèmes expérimentaux.

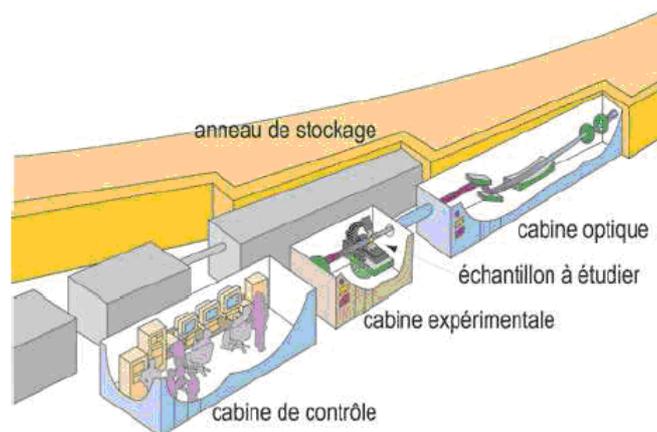


Fig II.16 : Schéma des cabines composant une ligne de lumière (d'après [ESRF2])

Le faisceau produit par ce type d'équipement a une brillance, c'est-à-dire un flux spectral par angle solide et par surface, environ  $10^{13}$  fois supérieur à celui des sources conventionnelles ce qui a permis des avancées notables dans de nombreux domaines scientifiques et notamment dans les sciences des matériaux. Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation d'un rayonnement synchrotron a permis de suivre l'évolution de la structure du polymère soumis à une déformation de manière *in-situ* ce qui possède deux avantages notables :

- s'affranchir des effets de relaxations moléculaires qui surviennent dès l'arrêt du traitement mécanique contrairement aux analyses effectuées *ex-situ* où l'échantillon a au moins partiellement relaxé.

- donner des mesures continues effectuées sur le même échantillon alors que dans le cas d'analyses *ex-situ* il faut souvent moyennner le résultat car le même échantillon ne peut être analysé.

Nos expériences ont été menées sur la ligne BM02 de l'ESRF. Cette ligne est dédiée à la diffraction et la diffusion anomale multi longueurs d'onde qui permet de travailler avec des faisceaux ayant une énergie comprise entre 5keV et 25keV.

Concernant nos expériences, deux énergies ont été utilisées :

- 24 keV (*i.e.*  $\lambda = 0.51\text{\AA}$ ) pour les expériences de diffraction X.
- 8 keV (*i.e.*  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) pour les expériences de diffusion X.

Le signal diffracté a été collecté sur une caméra CCD de marque Princeton [ESRF3]. Les essais de déformation ont été effectués à l'aide d'une machine conçue pour s'adapter sur la ligne BM02 sur des éprouvettes en forme d'haltères de taille  $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ .

## **II.7) Essais mécaniques**

### II.7.a) Traction uniaxiale

Les propriétés mécaniques du matériau ont été mesurées sur une machine de traction de type Instron 4466. L'appareil est muni d'une enceinte thermostatée permettant d'effectuer des essais de traction en température avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les éprouvettes utilisées sont de type haltère avec une longueur utile de 22 mm pour une largeur de 6 mm. Les essais ont été réalisés à vitesse de traverse constante, la vitesse de déformation initiale  $\dot{\varepsilon}$  variant de  $10^{-6}$  à  $2 \text{ s}^{-1}$  sur une plage de température allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

*N.B.* La vitesse de déformation initiale est définie par :  $\dot{\varepsilon} = \frac{v_{traverse}}{l_0}$

Chaque type d'essai a été réalisé 5 fois afin de garantir la reproductibilité et la validité des résultats.

Les courbes contrainte-déformation du matériau sont généralement présentées sous forme nominale. Les contraintes et déformations nominales sont définies par :

- Contrainte nominale :  $\sigma = \frac{F}{S^0}$  avec F la force mesurée et  $S^0$  la section initiale de l'échantillon
- Déformation nominale :  $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L^0} = \frac{L - L^0}{L^0}$  avec  $\Delta L$  l'allongement de l'éprouvette et  $L^0$  sa longueur initiale

Ce type d'essai seul ne permettant pas une analyse fine des propriétés mécaniques du matériau, des mesures des contraintes vraies en fonction des déformations vraies ont été également réalisées en utilisant le système Vidéotraction<sup>®</sup>. Ce système permet de suivre la déformation locale de l'échantillon grâce à des marqueurs placés sur la surface de l'éprouvette dont l'évolution de leur position au cours de la déformation est suivie par une caméra vidéo. La méthode utilisée lors de cette étude est la méthode dite à sept taches comme illustrée sur la figure II.17. Le positionnement des taches permet ainsi de mesurer à la fois la déformation longitudinale  $\epsilon_{\text{long}}$  et la déformation transverse  $\epsilon_{\text{trans}}$  de l'éprouvette.

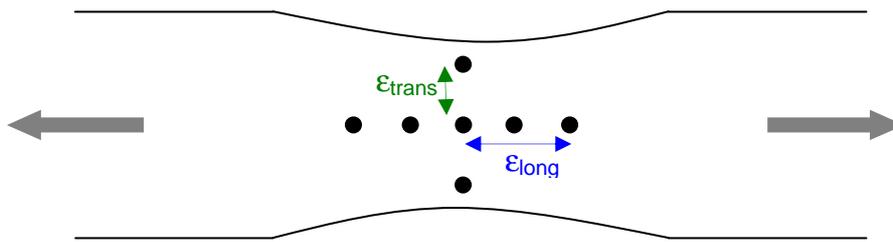


Figure II.17 : Illustration d'une éprouvette utilisée avec le système de vidéotraction<sup>®</sup>

La déformation vraie est définie par :

$$\epsilon = \ln\left(\frac{l}{l^0}\right)$$

avec  $l$  la moyenne des distance entre les taches et  $l^0$  la distance initiale entre les taches.

La contrainte vraie est donc déduite en utilisant la relation :

$$\sigma = \frac{F}{S_{\text{vraie}}}$$

Avec  $F$  la force mesurée et  $S_{\text{vraie}}$  la section vraie recalculée à partir des mesures de déformation vraies.

### II.7.b) Etirage biaxial

Les essais de biétirage ont été réalisés sur une biétireuse prototype de marque Cellier permettant de biétirer l'échantillon en mode simultané, c'est-à-dire en étirant l'échantillon simultanément selon deux directions orthogonales, ou en mode séquentiel, c'est-à-dire en étirant l'échantillon dans une direction puis dans un second temps selon la direction orthogonale [Segu1]. Les échantillons d'une taille de 110x110 mm<sup>2</sup> sont maintenus par 44 pinces (fig II.18) et ont été biétirés à une température de 70°C en utilisant des vitesses de sollicitation variant de 1 à 40 mm/sec (*i.e.*  $\dot{\epsilon}$  variant de  $\approx 0.01 \text{ s}^{-1}$  à  $\approx 0.4 \text{ s}^{-1}$ ).



Fig II.18 : Photographie du cadre de la biétireuse

## **II.8) Microscopie**

La morphologie des échantillons ainsi que les mécanismes de déformation ont été étudiés à l'aide de deux types de microscopies :

### II.8.a) La microscopie électronique à balayage (MEB)

Ce type de microscopie permet d'avoir une vision rapide de la topographie de la surface de l'échantillon. Le principe du MEB est qu'un faisceau d'électrons émis par un canon balaye la surface de l'échantillon ; l'interaction matériau-électrons incidents génère ainsi des électrons secondaires caractéristiques de la topographie de l'échantillon ainsi que des électrons rétro-diffusés qui sont quant à eux plutôt caractéristiques de la composition de l'échantillon, chaque type d'électron émis étant recueilli sur un détecteur spécifique. Le nombre de ces électrons est proportionnel au volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend de l'intensité et de la tension d'accélération du faisceau incident.

Dans cette étude les échantillons, préalablement métallisés au chrome afin d'éviter les effets de charge, ont été observés à l'aide d'un microscope à effet de champ Hitachi S4700.

Néanmoins la microscopie électronique à balayage ne permet pas d'avoir accès à la mesure de la topographie observée selon la direction verticale. Afin d'avoir accès à cette dimension les échantillons ont également été analysés en microscopie à force atomique

### II.8.b) La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) permet d'analyser la morphologie de surface des échantillons avec une résolution supérieure à celle de la microscopie électronique à balayage. Cette technique est basée sur la mesure des forces

d'interaction entre l'échantillon et une pointe qui balaie la surface de celui-ci. Dans cette étude, le mode tapping<sup>®</sup> (ou contact intermittent) a été utilisé. Le principe de ce mode est d'exciter un levier, sur lequel est fixée la pointe, à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Ce levier oscille selon une certaine amplitude de référence fixée par l'opérateur, et lors du balayage de la surface de l'échantillon, en raison des interactions pointe-surface, cette amplitude varie permettant d'imager la surface du matériau étudié.

La microscopie à force atomique donne accès à trois types d'images :

- *L'image hauteur* qui correspond aux mesures des déplacements verticaux du levier lors du balayage de la surface. Cette image permet de rendre compte de la topographie du matériau.
- *L'image amplitude* qui traduit les variations d'amplitude d'oscillation. Cette image, également appelée image « erreur », permet de mettre en évidence les variations brusques de pente.
- *L'image phase* qui rend compte des propriétés mécaniques locales du matériau. Cette image est due aux interactions pointe-surface qui, suivant la dureté de la surface, donne une réponse plus ou moins déphasée par rapport à la sollicitation. En effet, si localement la surface est « molle » la pointe a tendance à s'enfoncer dans le matériau et la réponse est donc très déphasée alors qu'à contrario si le matériau est localement dur le déphasage est plus faible.

Les observations *post-mortem* ont été effectuées sur un AFM Multimode (Veeco). Les pointes utilisées lors de cette étude sont des pointes en nitrure de silicium. D'autre part une machine de traction uniaxiale, développée sur un second AFM (Dimension 3100, Veeco) a permis d'observer de manière « *in-situ* » l'évolution de la morphologie des échantillons lorsque ceux-ci sont étirés uniaxialement. La machine est décrite dans la référence [Thom1] Les essais de déformation *in-situ* de cette étude ont été réalisés à température ambiante (*i.e.* 20°C). Les éprouvettes utilisées pour ces essais ont une longueur utile de 24 mm pour une largeur utile de 5 mm. Ces éprouvettes sont taillées en sablier de manière à pouvoir localiser la déformation au centre de l'éprouvette lors de l'essai. Les essais ont été effectués à vitesse de traverse constante de 1 mm/min (*i.e.*  $\dot{\epsilon} \approx 7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Après chaque stade de déformation les échantillons sont maintenus contraints durant 30 min afin de laisser le matériau relaxer avant acquisition de l'image.

## II.9) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a permis de caractériser l'état structural de nos matériaux, à savoir amorphe ou semi-cristallin ainsi que la détermination de la phase cristalline présente le cas échéant. Cette technique est basée sur le principe d'absorption par le matériau du rayonnement infrarouge. Lorsque la longueur d'onde (*i.e.* l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement émis et on observe donc une diminution de l'intensité transmise c'est-à-dire une augmentation de l'absorption. Par conséquent, à un matériau ayant une formule chimique et une structure données correspond un spectre caractérisé par un ensemble de bandes d'absorption ce qui permet d'identifier la nature et la structure du matériau.

Les analyses IRTF ont été menées en transmission sur un spectromètre *Perkin Elmer system 2000*. Chaque spectre a été acquis sur un domaine allant de  $580\text{ cm}^{-1}$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$  et résulte de la moyenne de 120 acquisitions.

## II.10) La micro-extrusion

Des mélanges de matériaux ont été réalisés à l'aide d'une micro-extrudeuse (*DSM Research*). Celle-ci est constituée de deux vis co-rotatives placées dans un fourreau le long duquel sont délimitées six zones de chauffe. Comme le montre le schéma de la figure II.19 qui représente le principe de fonctionnement de la micro-extrudeuse, le ou les matériaux sont introduits dans le fourreau à l'aide d'une trémie et sont mélangés et cisailés grâce aux vis. Un canal de recirculation permet une circulation du mélange durant tout le temps de séjour dans la micro-extrudeuse, une fois ce temps écoulé un robinet est ouvert afin de récupérer le mélange qui traverse une filière circulaire sous forme de joncs.

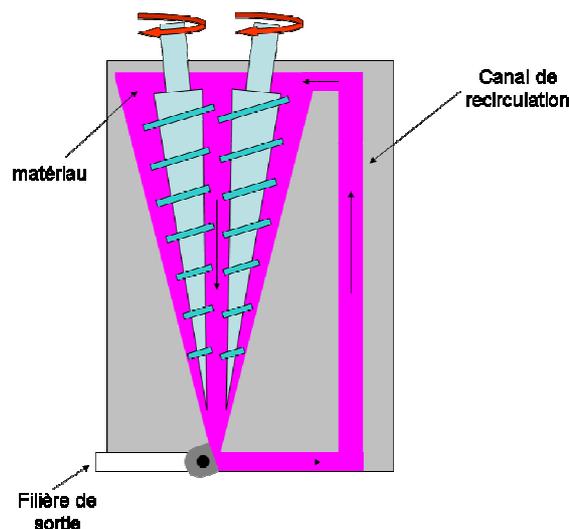


Fig II.19 : Schéma de principe de la micro-extrudeuse

Les mélanges ont été effectués en utilisant les paramètres suivants :

- Température d'extrusion : 160°C
- Vitesse des vis : 50 à 100 rpm
- Atmosphère : inerte (flux d'azote)
- Temps de séjour : 10 à 20 min

## Références :

- [Bian1] Biangargi H.J.  
Determination of the orientation distribution function of amorphous polymers by wide angle X-ray scattering measurements  
*Die Makromolekulare Chemie*, **1982**, 183, 1785-1802
- [Bill1] Billinge S., Thorpe M.F.  
Local structure from diffraction  
Springer; 1<sup>st</sup> Edition, **1998**, 412p
- [Brow1] Brown H.R., Kramer E.J.  
Craze microstructure from small-angle X-ray scattering (SAXS)  
*Journal of Macromolecular Sciences*, **1981**, B19, 487-522
- [Chab1] Chabot F., Vert M.  
Configurational structures of lactic acid stereocopolymers as determined by  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  n.m.r.  
*Polymer*, **1983**, 24, 53-59
- [ESRF1] <http://www.esrf.eu/AboutUs/GuidedTour/Beamline>
- [ESRF2] <http://www.esrf.eu/AboutUs/GuidedTour>
- [ESRF3] [http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM02/detectors/ccd/cd\\_rs.html](http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM02/detectors/ccd/cd_rs.html)
- [Fisc1] Fischer E., Sterzel H.J., Wegner C.I.  
Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions.  
*Kolloid-Zeitschrift und zeitschrift für polymere*, **1973**, 251, 980-990
- [Herm2] Alexander L.E.  
X-Ray diffraction methods in polymer science  
New-York : Wiley, **1964**, 582p
- [Hube1] Hubert L.  
Propriétés physiques et mécaniques de polyéthylène pour application tube en relation avec l'architecture moléculaire.  
Thèse INSA Lyon, **2001**
- [Mano1] Mano J.F.  
Structural evolution of the amorphous phase during crystallization of poly(L-lactic acid): A synchrotron wide-angle X-ray scattering study  
*Journal of non-crystalline solids*, **2007**, 353, 2567-2572
- [Pick1] Pick M., Lovell R., Windle A.H.  
X-Ray measurement of chain orientation in non-crystalline polymers  
*Polymer*, **1980**, 21, 1017-1024

- [Qiu1] X. Qiu, J. W. Thompson, and S. J. L. Billinge  
[PDFgetX2: A GUI driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data](#)  
*Journal of applied crystallography*, **2004**, 37, 678
- [Sasa1] Sasaki S., Asakura T.  
 Helix distortion and crystal structure of the  $\alpha$ -form of Poly(L-lactide)  
*Macromolecules*, **2003**, 36, 8385-8390
- [Segu1] Tensile drawing of Ethylene/Vinyl alcohol copolymers : 4. Influence of Iodine Treatment  
*Polymer*, **1999**, 40, 2027-2033
- [Thom1] Thomas C., Ferreira V., Coulon G., Seguela R.  
 In-situ AFM investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing  
*Polymer*, **2007**, 48, 6041-6048
- [Uray1] Urayama H., Moon S.I., Kimura Y.  
 Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D-unit sequences: importance of the helical nature of the L-sequenced segments  
*Macromolecular Materials and Engineering*, **2003**, 288, 137-143
- [Wilc1] Wilchinsky Z. W.  
 Determination of orientation of the crystalline and amorphous phases in polyethylene by X-ray diffraction  
*Journal of polymer science part A-2: polymer physics*, **1967**, 6, 281-288
- [Zhan2] Zhang J., Sato H., Tsuji H., Noda I., Ozaki Y.  
 Infrared spectroscopic study of CH<sub>3</sub>...O=C interaction during Poly(L-lactide)/Poly(D-lactide) stereocomplex formation.  
*Macromolecules*, **2005**, 38, 1822-1828

---

## **Chapitre III :**

### **Caractérisation des matériaux**

---

<b>III.1) Caractérisation du PLA 4042D</b> .....	87
III.1.a) Propriétés thermiques et viscoélastiques .....	87
III.1.b) Etude de la cristallisation du PLA .....	91
III.1.c) Etude du phénomène de fusions multiples .....	97
III.1.d) Etude du vieillissement du PLA .....	101
<b>III.2) Influence du taux de D-isomère sur la structure et les propriétés du PDLLA</b> .....	105
III.2.a) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés thermomécaniques .....	106
III.2.b) Influence du taux de D-isomère sur la structure du PLA .....	108
III.2.c) Interprétation des résultats .....	115
III.2.d) Relations structure-propriétés .....	117
III.2.e) Influence du taux de D-isomère sur l'évolution structurale lors d'une sollicitation uni-axiale .....	118
<b>Conclusions du chapitre</b> .....	121
<b>Références</b> .....	122



### III.1) Caractérisation du PLA 4042D

Dans la première partie de ce chapitre nous nous intéresserons tout d'abord à caractériser le comportement thermomécanique et la cristallisation du PLA commercial (*i.e.* 4042D) qui sera utilisé dans la suite de l'étude pour les tests mécaniques. Dans une seconde partie, le comportement thermomécanique ainsi que la structure de polylactides avec des taux de conformères D variables seront étudiés.

#### III.1.a) Propriétés thermiques et viscoélastiques

La figure III.1 représente les thermogrammes d'un granulé de PLA 4042D tel que reçu et d'un film de PLA élaboré par extrusion gonflage.

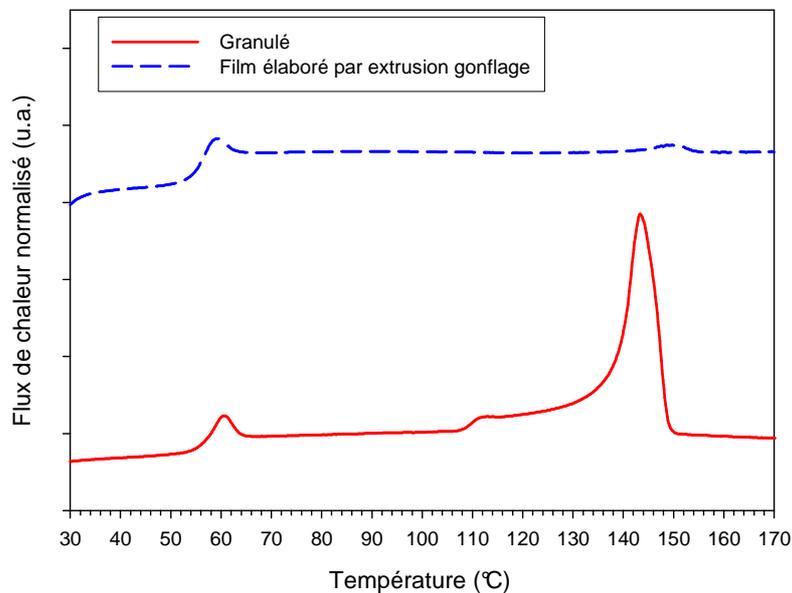


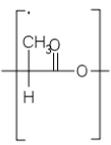
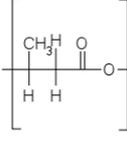
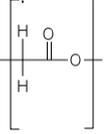
Figure III.1 : Thermogrammes (a) d'un granulé de PLA 4042D et (b) du film de PLA élaboré par extrusion gonflage

Concernant le granulé de PLA4042D, on note la présence d'un saut de capacité calorifique vers 60°C caractéristique de la transition vitreuse du matériau. Une transition endothermique s'étalant de 120°C à 160°C avec un maximum du pic à 150°C est ensuite observée. Cette dernière correspondant à la fusion des cristaux de PLA indiquant que le granulé fourni est initialement semi-cristallin ( $\chi_c \sim 40\%$ ).

Dans le cas du film mis en œuvre par extrusion gonflage, on peut noter que la transition vitreuse du matériau se situe vers 60°C. De plus, une faible transition exothermique, qui peut être liée à de la cristallisation froide, est observée vers 120°C. Celle-ci est suivie d'un faible pic endothermique qui correspond à la fusion des cristaux précédemment créés. Le calcul du taux de cristallinité nous montre que les films de PLA ainsi élaborés sont quasiment amorphes ( $\chi_c < 1\%$ ). D'autre part, l'aire très faible du pic exothermique relatif à la cristallisation froide

souligne la cinétique de cristallisation très lente du matériau probablement due au taux de D-isomère de 4.3% (voir chapitre I.3).

Il est à noter que la température de transition vitreuse du matériau, qui se situe vers 60°C, est relativement élevée en comparaison à d'autres polyesters de structure moléculaire voisine tel que représenté sur la figure III.2.a-c.

 <p>Tg ~ 60°C</p>	 <p>Tg ~ 0°C</p>	 <p>Tg ~ 40°C</p>
<p><u>FigIII.2.a Structure développée de l'acide polylactique</u></p>	<p><u>FigIII.2.b Structure développée du poly-hydroxybutyrate (PHB)</u></p>	<p><u>FigIII.2.c Structure développée de l'acide polyglycolique (PGA)</u></p>

Cette comparaison révèle que la présence d'un seul carbone entre les groupements esters, qui entraîne une rigidification de la chaîne, provoque une augmentation significative de la température de transition vitreuse du matériau.

D'autre part, en comparant le PGA et le PLA, on constate que le groupement latéral modifie également la Tg, en particulier, la présence d'un groupement méthyle augmente cette dernière. En effet, l'encombrement stérique du groupement CH<sub>3</sub> restreint le nombre de conformations adoptables par la chaîne en gênant les mouvements de rotation. Il faut donc fournir plus d'énergie pour activer ces mobilités, ce qui provoque une hausse de la température de transition vitreuse.

Sur la figure III.3 sont représentés le module de conservation E', le module de perte E'' et la tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour un film de PLA élaboré par extrusion gonflage ainsi que pour un film cristallisé thermiquement à hauteur de 34% afin d'évaluer l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés viscoélastiques du PLA.

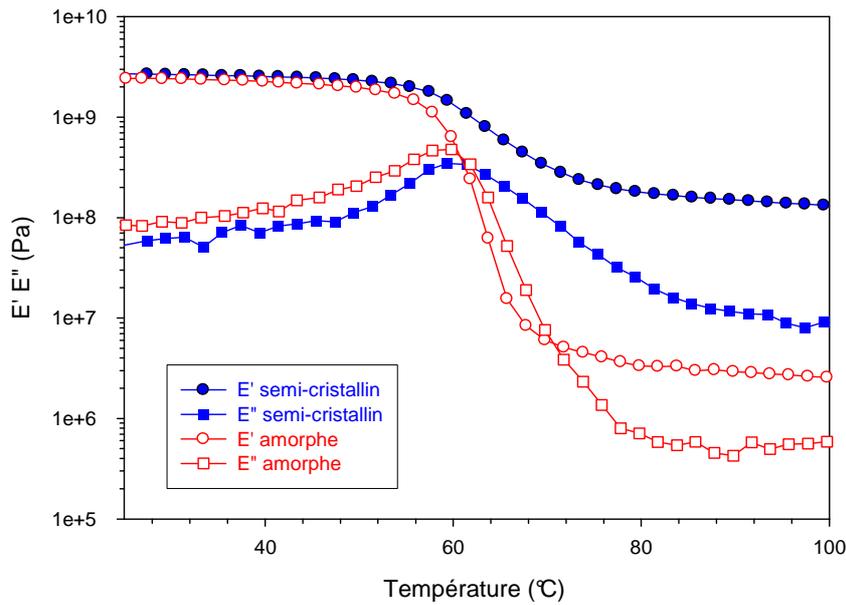
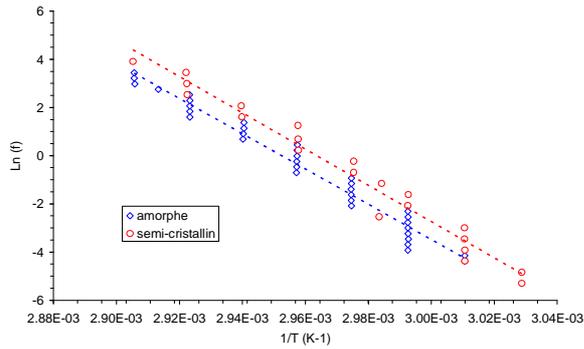


Figure III.3 : Comportement viscoélastique du film de PLA élaboré par extrusion soufflage

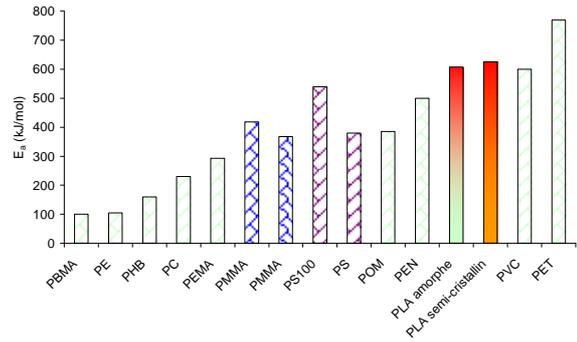
Pour le film de PLA tel qu'élaboré, le module de conservation à 25°C est de l'ordre de 3 GPa, valeur tout à fait classique pour un polymère vitreux. Une chute du module se produit ensuite vers 55°C et correspond à l'amorce de la relaxation principale  $\alpha$  du matériau, c'est-à-dire à son passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La chute de module, de l'ordre de 3 décades, est elle aussi caractéristique de la relaxation principale d'un polymère amorphe, ce qui confirme les observations précédemment faites en DSC.

Concernant le film de PLA recristallisé, le même comportement général est observé à savoir une chute du module de conservation vers 55°C caractéristique de la relaxation principale  $\alpha$ , avec cette fois une amplitude d'uniquement une décade. Les cristaux au sein du matériau permettent de garder un module de conservation de l'ordre de  $3 \cdot 10^8$  Pa grâce à l'effet de réticulation physique. On peut noter ici que le taux de cristallinité n'influence que très peu la température de relaxation principale, ce qui indique que la phase amorphe est peu contrainte par les cristaux du polymère.

A partir d'essais de DMA réalisés à différentes fréquences, il est possible de déterminer l'énergie d'activation apparente du processus de relaxation principal  $\alpha$  (Fig III.4.a). Cette donnée correspond à l'énergie nécessaire à l'activation des mobilités moléculaires au sein de la phase amorphe du matériau.



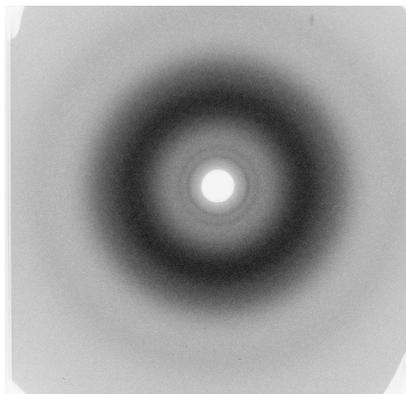
**Fig III.4.a : Evolution de  $1/T_{\alpha}$  en fonction de la fréquence**



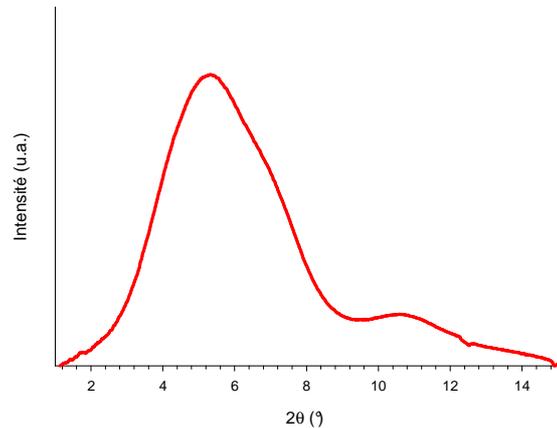
**Fig III.4.b : Energies d'activation apparentes de différents polymères**

Les énergies d'activation apparentes ainsi déterminées pour le PLA amorphe et semi-cristallin sont de 608 kJ/mol et 625 kJ/mol respectivement. Ces valeurs, comme le montre la figure III.4.b, sont relativement élevées et indiquent que la libération des mobilités moléculaires demande beaucoup d'énergie. De plus, le taux de cristallinité n'influence pas significativement cette énergie d'activation apparente ce qui confirme le fait que la phase amorphe n'est pas ou très peu contrainte par la phase cristalline.

Finalement, le caractère amorphe du film tel qu'élaboré a été confirmé en diffraction des rayons X. En effet, le cliché de diffraction ainsi que le profil d'intensité obtenus représentés sur les figures III.5.a et III.5.b respectivement montrent un large halo diffus tout à fait caractéristique d'un matériau amorphe isotrope.



(a)



(b)

**Fig III.5 : (a) Cliché de diffraction et (b) profil d'intensité du film de PLA tel qu'élaboré**

### III.1.b) Etude de la cristallisation du PLA

La cinétique de cristallisation du PLA a tout d'abord été étudiée lors de refroidissements effectués à différentes vitesses selon la méthode détaillée dans le chapitre II.2.

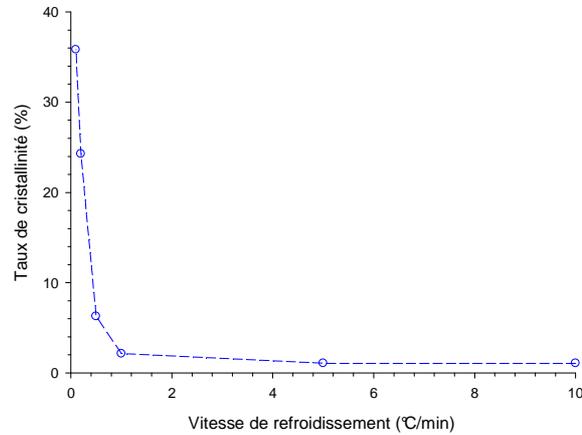


Fig III.6 : Taux de cristallinité du PLA en fonction de la vitesse de refroidissement

Les résultats sont rapportés dans la figure III.6. L'évolution du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement montre qu'il faut atteindre des vitesses de refroidissement très lentes avant que le matériau ne soit capable de cristalliser. En effet, aucune trace de cristallinité n'est observée pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1°C/min. Par contre, un taux de cristallinité d'environ 37% peut-être atteint pour un refroidissement effectué à 0.1°C/min.

Afin de compléter cette étude, les cinétiques de cristallisation isothermes à différentes températures ont été analysées. Depuis l'état fondu, comme l'illustre la figure III.7.a, et depuis l'état solide, comme l'illustre la figure III.7.b.

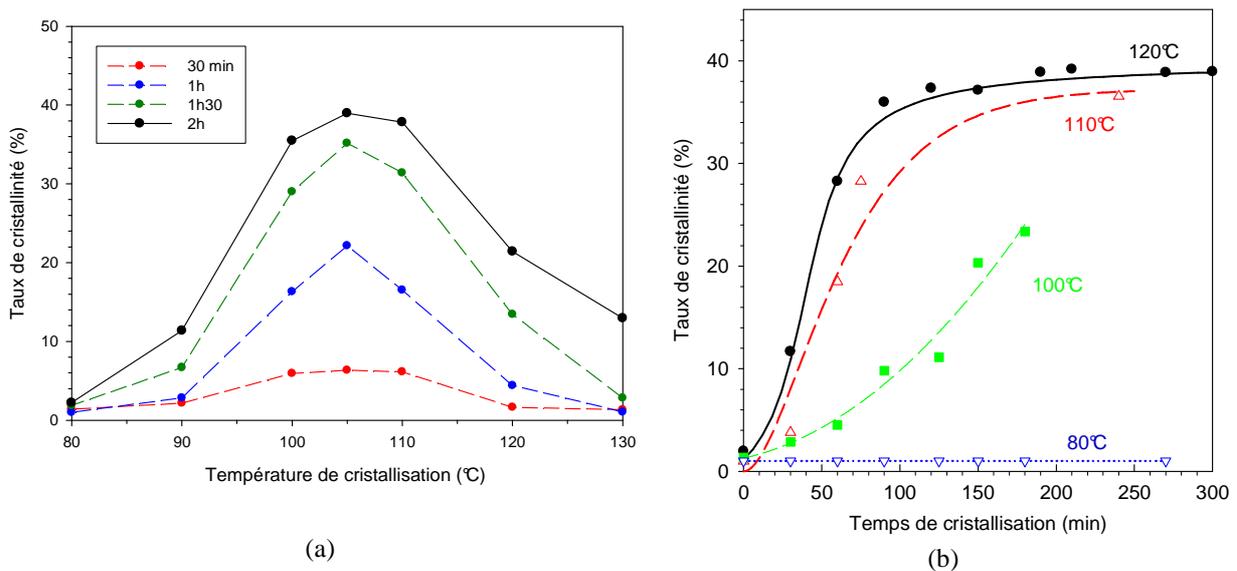


Fig III.7 : Evolution du taux de cristallinité en fonction de la température de cristallisation pour différents temps de cristallisation (a) depuis l'état fondu et (b) depuis l'état solide

Concernant la cinétique de cristallisation depuis l'état fondu, il est clairement observable que quel que soit le temps de cristallisation, on observe une vitesse de cristallisation optimale à 105°C. A cette température il faut 2h pour atteindre le taux maximal de cristallinité pour notre matériau à savoir environ 40%.

Pour la cinétique de cristallisation depuis l'état solide, il est également possible de distinguer une température optimale de cristallisation, différente de la précédente, qui est de l'ordre de 120°C. Concernant la cinétique de la cristallisation, on peut noter que celle-ci est plus rapide dans le cas d'une cristallisation depuis l'état solide, où il faut environ 1h pour atteindre le taux maximal de cristallinité alors que dans le cas d'une cristallisation depuis l'état fondu il faut 2h pour atteindre ce même taux de cristallinité.

La figure III.8, qui représente le spectre de diffraction par rayons X pour un échantillon cristallisé depuis l'état amorphe durant 2h à 120°C, nous montre que le matériau cristallise sous la forme  $\alpha$ .

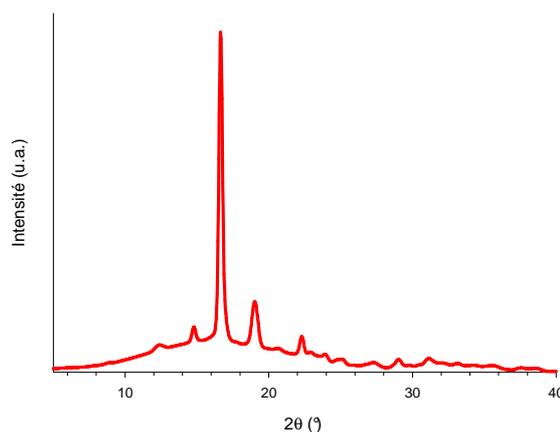


Fig III.8 : Profil d'intensité intégré d'un échantillon de PLA recuit à 120°C pendant 2h

Néanmoins, étant donné que les spectres de diffraction des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du PLA sont très similaires, une vérification par IRTF a due être faite. Comme l'illustre la figure III.9, qui représente le spectre obtenu pour le même échantillon que celui étudié par diffraction, la bande de vibration située à 921 $\text{cm}^{-1}$  et l'absence de bande de vibration à 912  $\text{cm}^{-1}$  montrent bien que le matériau a cristallisé uniquement sous la forme cristalline  $\alpha$ .

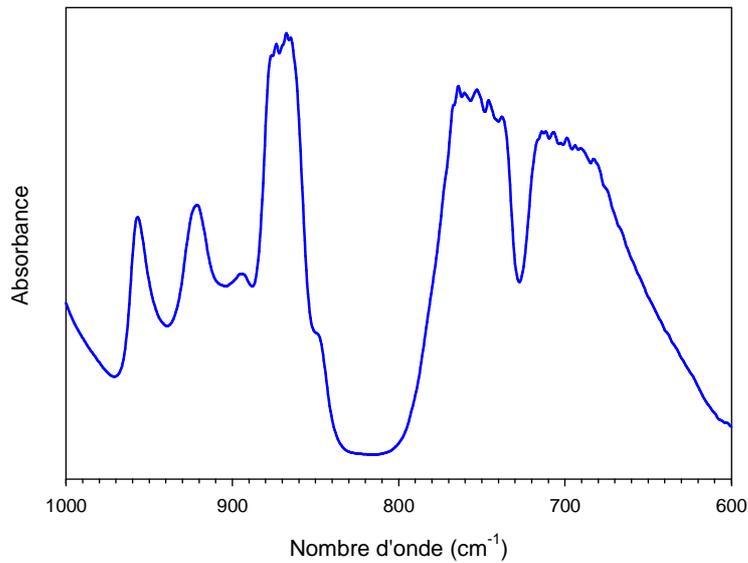


Fig III.9 : Spectre IRTF obtenu pour un échantillon cristallisé 2h à 120°C depuis l'état solide dans la région [800cm<sup>-1</sup> - 1000cm<sup>-1</sup>]

Ces résultats, obtenus pour tous les types de cristallisation, confirment ceux de la littérature, à savoir que le PLA cristallise sous forme  $\alpha$  lors d'une cristallisation thermique.

Par ailleurs, l'analyse des cinétiques de cristallisation à l'aide du modèle d'Avrami a mis en évidence un exposant de croissance d'environ 3 dans tous les cas. Cela indique que la cristallisation au sein du matériau se fait sous forme sphérolitique, comme le confirme l'image AFM de la figure III.10 obtenue pour un échantillon cristallisé depuis l'état fondu à 105°C durant 16h.

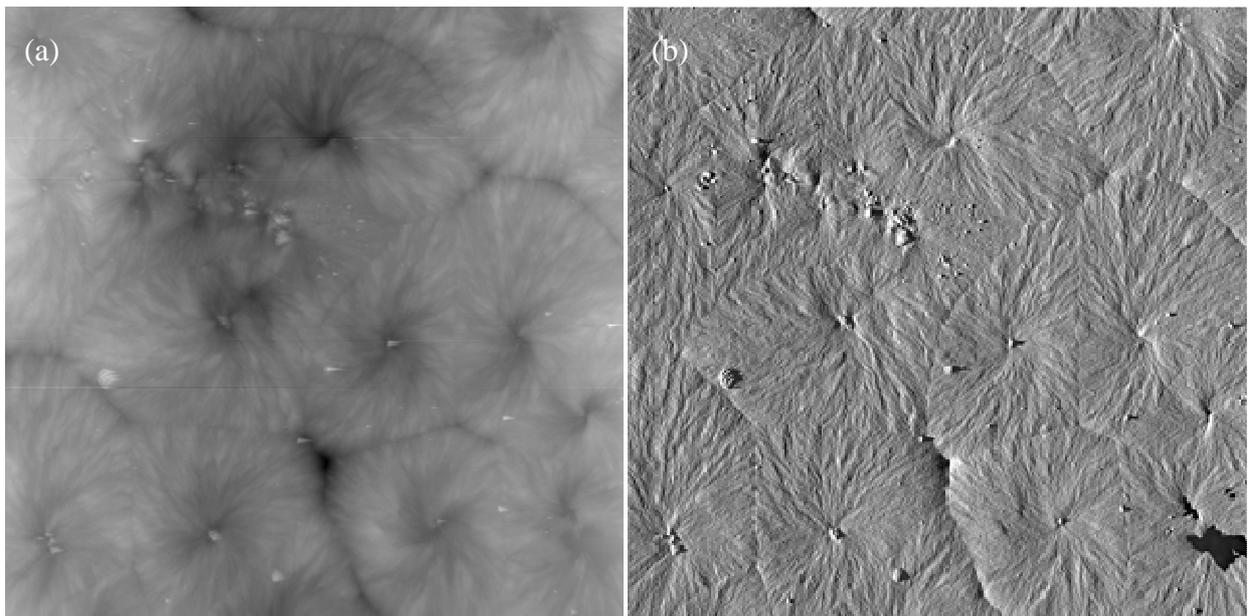


Fig III.10 : (a) image hauteur et (b) image amplitude d'un échantillon de PLA cristallisé à 105 durant 16h (taille : 100x100  $\mu\text{m}^2$ ,  $Z_{\text{range}} = 1.2 \mu\text{m}$ )

Finalement, quel que soit le type de cinétique étudié, les résultats montrent que la cinétique de cristallisation du matériau de notre étude est très lente en raison du taux de 4.3% de D-isomère. Si cet aspect de la cristallisation a déjà été traité par plusieurs auteurs [Huan1, Sara1, Bara1, Uray1-2], les explications font encore défaut. En particulier, quelle étape de la cristallisation est la plus sensible à la présence de D-isomère :

- la nucléation, qui consiste en la formation d'un germe à partir duquel s'effectue la croissance cristalline.
- la croissance, qui correspond au développement du cristal autour du germe précédemment formé.

Pour tenter de répondre à cette question, une méthodologie a été mise en place afin de juger de la capacité de croissance de notre matériau. Dans l'hypothèse où la cinétique lente de cristallisation du PLA4042D serait gouvernée par la nucléation, on peut penser que l'incorporation des germes accélèrera la cinétique de cristallisation globale.

Pour cela, des granulés de PLA 4042D ont donc été réextrudés en mélange avec des granulés de PLLA initialement semi-cristallins ( $\chi_c \sim 50\%$ ). Ce procédé a été réalisé à 160°C, c'est à dire à une température supérieure à la température de fusion du PLA 4042D mais inférieure à la température de fusion des cristaux de PLLA (*i.e.* 180°C) afin de conserver intacts les cristaux du PLLA, ces derniers étant susceptibles de servir de germes à la croissance du PLA 4042D du fait que ces deux matériaux cristallisent sous la même forme cristalline.

Plusieurs conditions de mise en œuvre ont été utilisées afin d'évaluer l'influence du procédé sur la cinétique de cristallisation. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.1

Composition du mélange PLA4042D/PLLA (% massique)	%massique de cristal introduit	Temps de résidence (min)	Vitesse des vis (rpm)	%massique de cristal issu du PLLA en sortie d'extrudeuse	% massique de cristal du mélange
100/0	0	10	50	0	<b>0</b>
90/10	5	10	50	2.9	<b>11</b>
90/10	5	10	100	~ 0	<b>1.0</b>
90/10	5	20	50	3	<b>15.5</b>
80/20	10	10	50	4.2	<b>22.0</b>

Tableau III.1 : Extrusion de mélanges PLA4042D/PLLA à 160°C  
(mesures de cristallinités réalisées lors de la 1<sup>ère</sup> chauffe)

Les mesures des taux de cristallinité montrent tout d'abord que l'extrusion n'a pas d'effet sur le PLA pur, le taux de cristallinité étant toujours nul même après l'extrusion. Au contraire, les résultats montrent qu'un mélange extrudé dans les mêmes conditions que précédemment et contenant 10% en masse de PLLA, c'est-à-dire 5% en masse de cristaux, permet d'obtenir un matériau cristallin à hauteur d'environ 11%. Un tel niveau de cristallinité

du PLA est tout à fait remarquable compte tenu de la vitesse de refroidissement élevée en sortie d'extrudeuse de l'ordre de 150°C/min.

Ce résultat met à lui seul en évidence le rôle majeur de l'étape de nucléation devant l'étape de croissance puisque les germes de PLLA ont suffi à induire une cristallinité significative malgré un refroidissement très rapide. On peut noter au passage que le taux de cristallinité du PLLA a chuté, probablement par suite d'une destruction induite par le cisaillement.

Le rôle déterminant de la nucléation est confirmé par le fait que l'augmentation du pourcentage massique de cristaux de PLLA introduit augmente le taux de cristallinité final à savoir que 10% en masse de cristaux de PLLA permettent d'obtenir un matériau semi-cristallin à hauteur de 22%.

L'augmentation du taux de cisaillement par le biais de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis à 100 rpm conduit à un matériau finalement amorphe. Cela peut s'expliquer par le fait que l'augmentation du cisaillement a pour conséquence la destruction totale des cristaux initialement introduits. D'autre part, cela peut également s'expliquer par le fait que le cisaillement plus important favorise une conformation de chaîne étendue comme cela a été montré dans le cas du Nylon6 [Miri1]. Ceci a pour effet de réduire les capacités de cristallisation du PLA en conformation stable hélicoïdale.

Enfin, il est à remarquer que l'augmentation du temps de séjour augmente le taux de cristallinité final : si le temps de séjour est doublé le taux de cristallinité du mélange passe de 11% à 15.5%. Cet effet peut-être lié à une meilleure dispersion du PLLA dans la matrice PLA et par voie de conséquence à une plus grande efficacité nucléante des cristaux de PLLA.

Il apparaît donc clairement que la nucléation est le stade qui contrôle la cristallisation du PLA. Deux hypothèses, illustrées sur la figure III.11, pour expliquer la cinétique de cristallisation lente du PLA sont alors envisageables :

- la vitesse de nucléation est très lente devant la vitesse de croissance (Fig III.11.a).
- la nucléation et la croissance sont rapides mais leurs plages de température respectives sont distinctes au point de n'autoriser la cristallisation que lors d'un refroidissement très lent (Fig III.11.b).

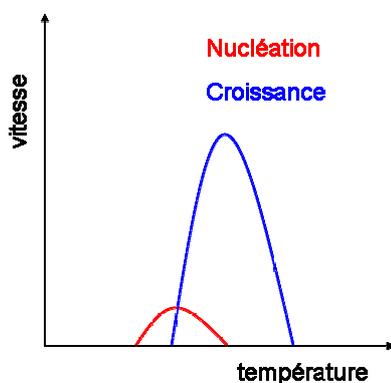


Fig III.11.a : Vitesse de nucléation lente devant la vitesse de croissance

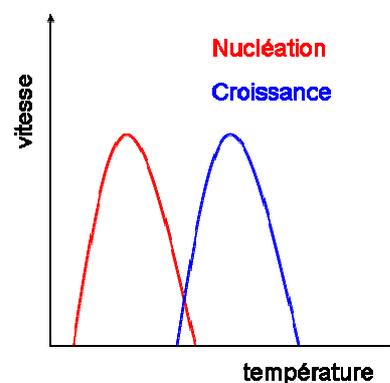


Fig III.11.b : Plage de nucléation et plage de croissance séparées

Afin d'éclaircir ce dernier point, un PLA 4042D extrudé durant 10 minutes à 160°C avec une vitesse de vis de 50 rpm sans être préalablement séché a été analysé par DSC. La figure III.12 sur laquelle sont représentés les thermogrammes obtenus lors de la première chauffe, du refroidissement suivant ainsi que celui de la seconde chauffe montrent un comportement différent du film de PLA4042D élaboré par extrusion gonflage. En effet, sur ce dernier, aucune cristallisation froide significative n'était observée durant la chauffe (Fig III.1) alors que pour le matériau extrudé une très importante cristallisation froide se produit vers 120°C. Cela s'explique par le fait que le matériau n'ayant pas été préalablement séché, une hydrolyse s'est produite durant l'extrusion causant une diminution de la masse molaire du polymère [Peur1] ce qui pourrait faciliter sa cristallisation.

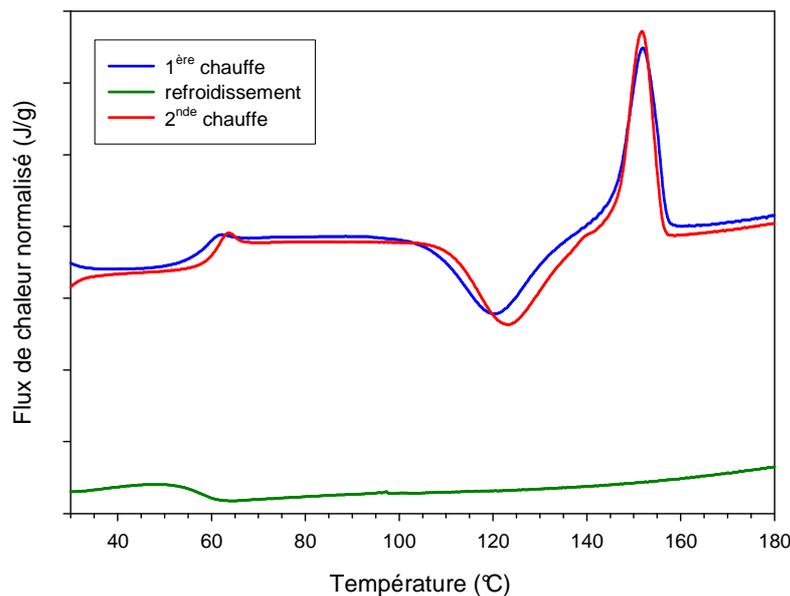


Fig III.11 : thermogrammes obtenus pour le PLA 4042D extrudé

Il est important de noter que, lors du refroidissement suivant la 1<sup>ère</sup> chauffe, aucun événement n'est observable alors que, lors de la 1<sup>ère</sup> chauffe, une cristallisation froide, signe d'une mobilité moléculaire suffisante pour permettre la cristallisation se produit vers 120°C. De plus lors de la 2<sup>ème</sup> chauffe une cristallisation froide survient également. Cela montre que des germes ont bien été nucléés durant le refroidissement mais à la température de nucléation les mobilités moléculaires du matériau n'étaient plus assez importantes pour permettre la cristallisation. La cristallisation n'intervient donc que lors de la seconde chauffe, lorsque la température permet une mobilité moléculaire suffisante pour cristalliser.

### III.1.c) Etude du phénomène de fusions multiples

Finalement, le dernier point portant sur l'étude de la cristallisation de notre matériau qui sera discuté ici est l'observation, lors de l'analyse DSC d'échantillons cristallisés selon certaines conditions, d'un double pic de fusion comme le montre la figure III.13 où sont reportés les thermogrammes d'échantillons cristallisés depuis l'état solide à différentes températures.

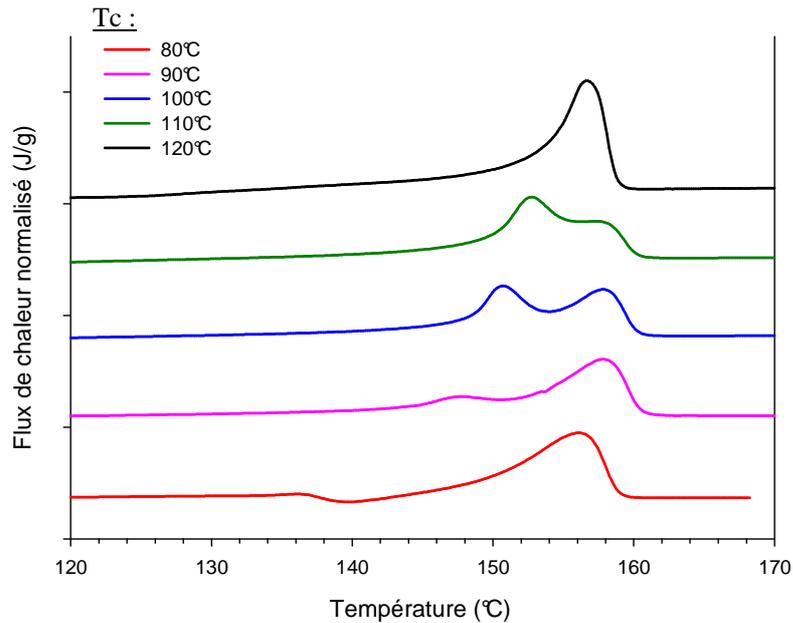


Fig III.13 : thermogrammes d'échantillons cristallisés depuis l'état solide à différentes températures durant 12h

Il apparaît clairement sur cette figure que, pour des températures de cristallisation inférieures à 110°C, un double pic de fusion apparaît. Le même phénomène est observé dans le cas où le matériau est chauffé à différentes vitesses (cf fig III.14 qui montre deux températures de fusion pour les vitesses de chauffe inférieures à 4°C/min).

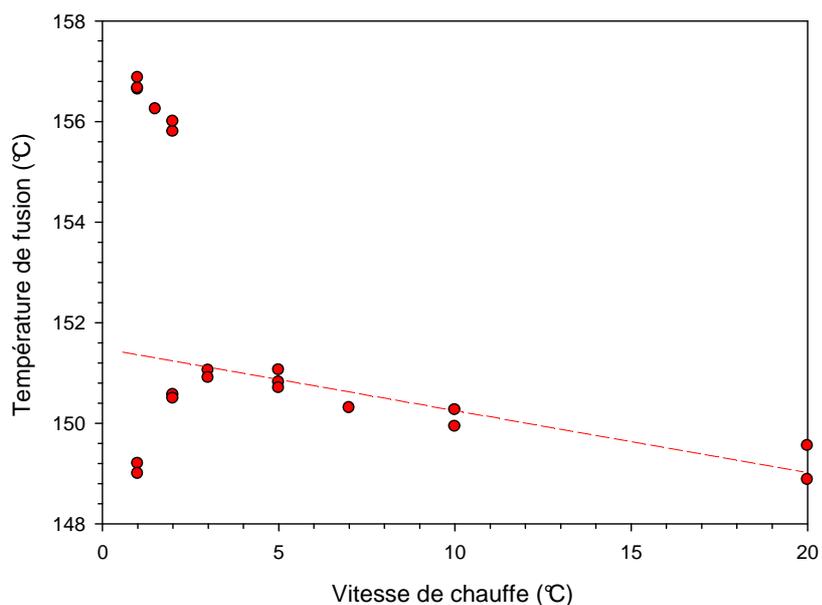
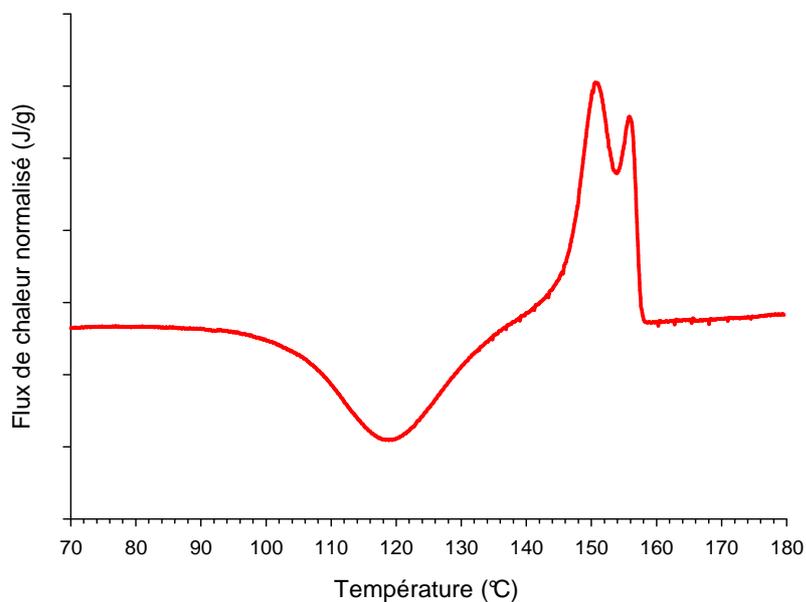


Fig III.14 : Température de fusion en fonction de la vitesse de chauffe

Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ce phénomène déjà observé dans d'autres polymères. La première hypothèse peut être le polymorphisme du matériau. En effet, il a été montré dans le cas du PLLA que la phase  $\beta$  avait un point de fusion de l'ordre de 170°C alors que la phase  $\alpha$  avait un point de fusion de 180°C [Hoog1].



(a)

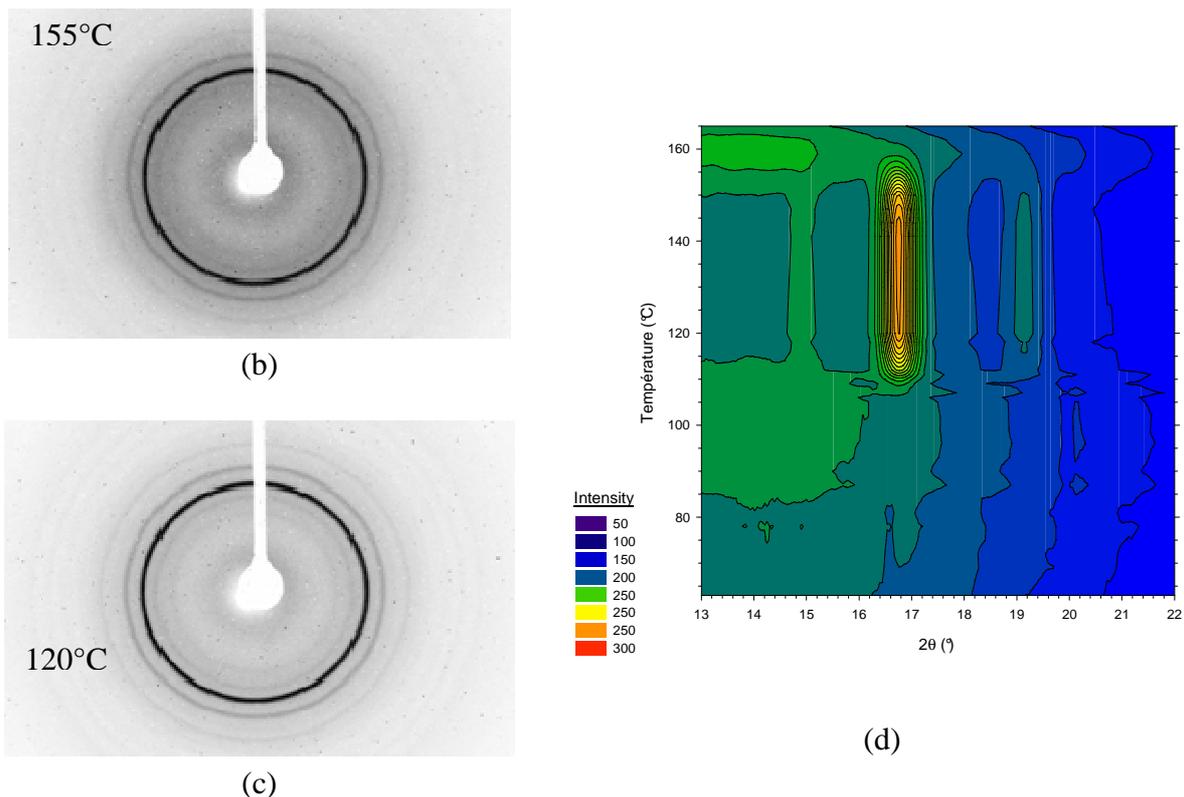


Fig III.15 : (a) Thermogramme DSC d'un échantillon de PLA présentant un phénomène de fusion multiple. (b)&(c) clichés WAXS pris durant la chauffe et (d) évolution du profil d'intensité en fonction de la température

Sur la figure III.15 sont reportés les clichés de diffraction par rayons X pris à différentes températures lors de la chauffe à 2 K/min d'un échantillon de PLA 4042D extrudé. Le cliché de diffraction X pris lors de la cristallisation froide à 120°C montre que le matériau a cristallisé sous forme  $\alpha$ . Le second cliché, pris entre les deux pics de fusion, ne montre pas de différence avec le précédent. De plus, l'étude de ces mêmes échantillons par IRTF n'a montré aucune évolution des spectres, ce qui permet de conclure que nous ne sommes pas en présence d'un polymorphisme du matériau.

La seconde interprétation possible est que ce double pic de fusion correspond à un phénomène de fusion-recristallisation du matériau comme déjà observé pour le PET, le PP, le PBT, le PEEK... [Swee1, Labo1, Yeh1, Blun1]. En effet, lors de la cristallisation à basse température et/ou à haute vitesse, de petits cristaux et/ou des cristaux défectueux sont formés au sein du matériau. Lors de la fusion, ces cristaux sont donc les premiers à fondre à une température de fusion très inférieure à la température de fusion thermodynamique ce qui leur permet de recrystalliser sous forme de cristaux beaucoup plus robustes dont la fusion interviendra à plus haute température. Le résultat observé est donc la superposition de deux endothermes et d'un exotherme, le bilan étant globalement endothermique. L'absence d'exotherme signifie que la recrystallisation est très partielle.

Afin de vérifier si ce phénomène est responsable du double pic observé, l'évolution des thermogrammes à la chauffe d'un échantillon cristallisé à 105°C durant différentes durées a

été analysée. Ces derniers montrent deux régimes de cristallisation pour les temps courts et pour les temps longs. Les thermogrammes associés à ces deux régimes sont rapportés sur les figures III.16.a et III.16.b respectivement.

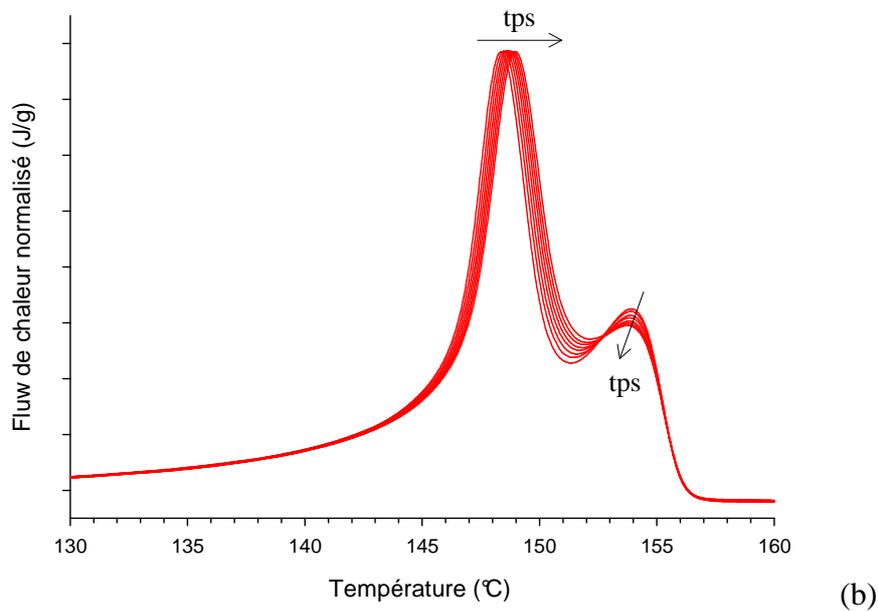
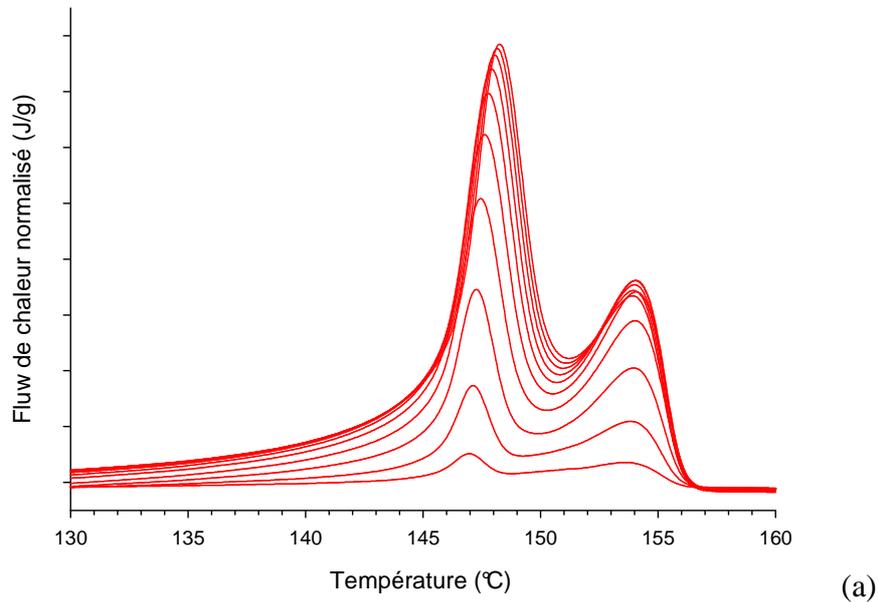


Fig III.16 : Thermogrammes DSC obtenus durant (a) le premier stade et (b) le second stade de la cristallisation ( $T_c = 105^\circ\text{C}$ )

La figure III.16.a montre que, dans le premier régime de cristallisation, l'aire totale de l'endotherme augmente avec le temps de cristallisation. Cela témoigne d'une augmentation du taux de cristallinité qui passe de 0% à 40% après 2h de cristallisation. Il est à noter que quel que soit le temps de cristallisation, à cette température, on observe toujours un double pic de fusion dont l'intensité augmente avec le temps mais dont la forme évolue peu. Ces observations sont cohérentes avec le phénomène de fusion-recristallisation ; en effet on peut

penser qu'à 105°C, les cristaux formés sont défectueux et/ou de petite taille du fait de la température de cristallisation relativement basse. Ces derniers auront donc l'opportunité de recristalliser en cristaux plus épais et/ou plus résistants donnant un double pic de fusion.

Dans le second régime, dont les thermogrammes sont représentés sur la figure III.16.b, le taux de cristallinité est constant et égal à 40%. Durant cette phase de cristallisation, l'énergie fournie au matériau ne va donc plus être utilisée dans le but de former et faire croître des cristaux, le taux maximal de cristallinité étant atteint, celle-ci va alors servir à perfectionner les cristaux existants.

Lors de cette étape "stationnaire", d'un point de vue du taux de cristallinité, on observe d'une part une augmentation de la température du premier pic de fusion et d'autre part une diminution de l'amplitude du creux entre les deux pics de fusion. Le décalage vers les plus hautes températures du premier pic de fusion montre qu'il y a moins de petits cristaux et/ou de cristaux imparfaits. La diminution de l'amplitude du creux entre les deux pics de cristallisation s'explique quant à elle par le fait que l'exotherme relatif à la recristallisation est moins important. En effet, étant donné que durant cette seconde étape de cristallisation les cristaux se sont perfectionnés, il y a donc moins de cristaux imparfaits et/ou petits susceptibles de recristalliser.

Le phénomène de double pic de fusion observé dans notre cas lors de la chauffe en DSC d'échantillons cristallisés selon certaines conditions peut donc s'expliquer par un phénomène de fusion-recristallisation.

#### III.1.d) Etude du vieillissement du PLA

Cette partie est consacrée à l'étude de l'évolution de la structure et des propriétés viscoélastiques et thermiques du PLA induites par le vieillissement physique. L'influence de ce phénomène sur les propriétés mécaniques sera discutée plus en détail dans le chapitre IV.2.

Concernant les propriétés thermiques, les thermogrammes obtenus pour un échantillon vieilli 60h à 50°C et un échantillon non vieilli sont reportés sur la figure III.17.

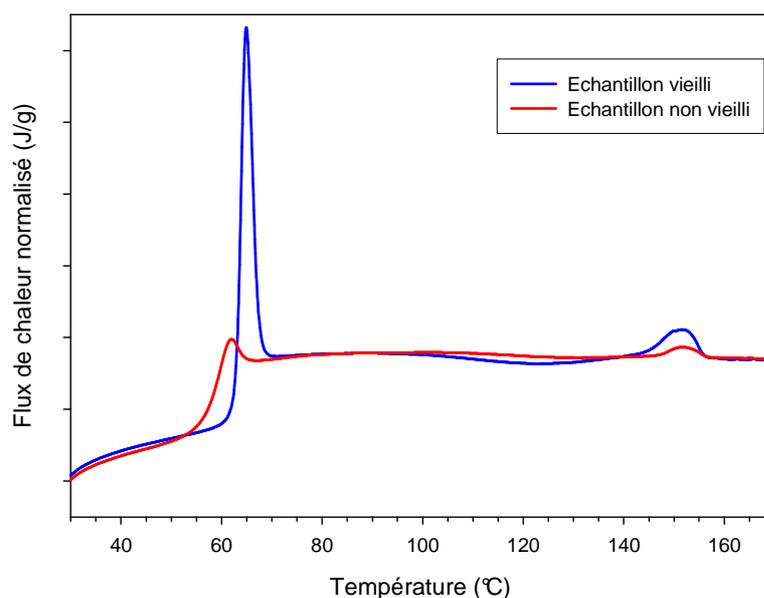


Fig III.17 : Thermogrammes DSC d'un échantillon de PLA non vieilli et vieilli

Un pic endothermique apparaît clairement au passage de la transition vitreuse sur le thermogramme de l'échantillon vieilli. Cet endotherme est caractéristique du vieillissement du matériau et s'accompagne d'une augmentation de la température de transition vitreuse d'environ 5°C par rapport au matériau non vieilli. C'est un phénomène cinétique traduisant une évolution de la phase amorphe vers un état plus stable [Wund1]. De manière plus surprenante, une augmentation des aires des pics de fusion et de cristallisation est également observée, même si la différence entre les aires respectives des deux pics reste nulle, indiquant que le matériau est toujours initialement amorphe. Cette augmentation de l'aire de cristallisation est en accord avec les résultats de Pan et al. [Pan1] qui ont observé, pour un PLLA, que le vieillissement accélérât la cinétique de cristallisation, bien que ce processus ait lieu au dessus de  $T_g$ . Le même phénomène est donc observé dans le cas d'un copolymère PDLLA, probablement grâce à la formation de domaines localement ordonnés comme l'ont proposé les précédents auteurs.

Dans notre étude, le vieillissement du matériau a été effectué à une température de 50°C. La cinétique du phénomène, caractérisée par DSC, est reportée sur la figure III.18, sur laquelle figurent les valeurs de l'aire du pic endothermique en fonction du temps de vieillissement.

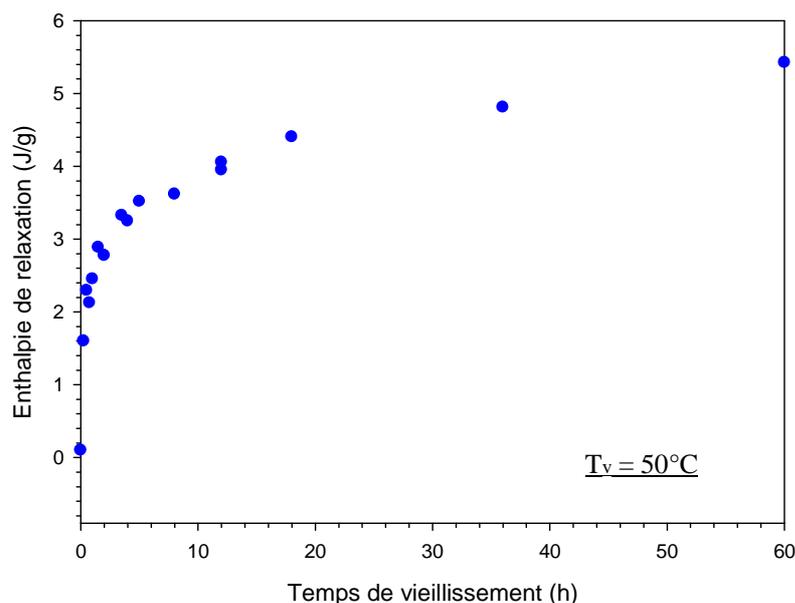


Fig III.18 : Aire du pic endothermique en fonction du temps de vieillissement

La cinétique obtenue est classique et suit une loi de type Kohlrausch Watts Williams (KWW), et, comme le montre cette figure, le vieillissement du matériau est significatif après 60h à 50°C.

Le suivi *in-situ* en diffraction des rayons X aux grands angles d'un échantillon vieilli à 50°C durant 60h (Fig III.19) montre qu'aucune évolution du profil d'intensité n'est observée ce qui indique que la structure du matériau, complètement amorphe, n'a pas subi de modifications détectable par cette technique. En particulier, la diffraction des rayons X ne permet pas de mettre en évidence la formation des domaines localement ordonnés, précédemment proposés comme étant à l'origine de l'augmentation de la cinétique de cristallisation du PLA.

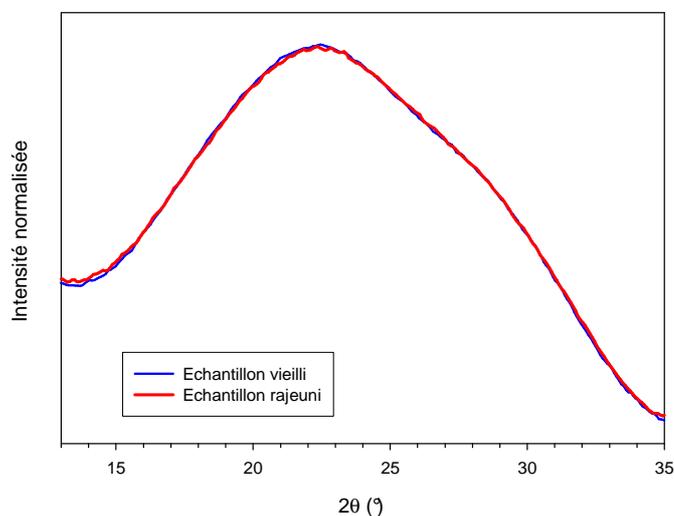


Fig III.19 : Profils d'intensité intégrées d'un PLA vieilli 60h à 50°C et d'un PLA non vieilli

L'évolution structurale induite par le vieillissement se caractérise donc par des mouvements localisés, probablement de type conformationnels, qui n'engendrent pas de modifications à grande échelle de la structure du matériau.

Le matériau a ensuite été caractérisé en DMA. Les résultats obtenus, présentés sur la figure III.20, sont comparés à ceux obtenus pour un échantillon non vieilli.

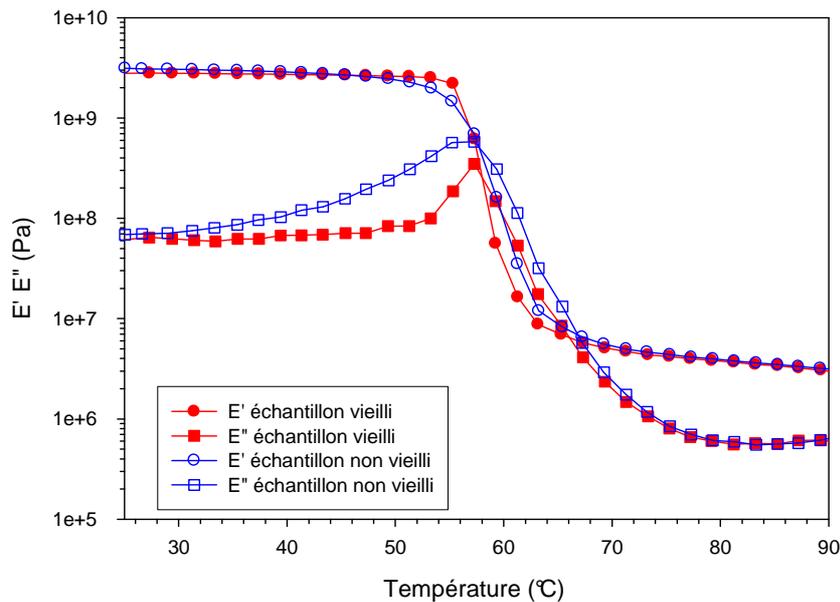


Fig III.20 : Propriétés viscoélastiques du PLA vieilli et non vieilli

Il apparaît que le comportement visco-élastique dans la gamme de température où le matériau est vitreux est légèrement modifié, alors qu'aucune différence n'apparaît dans le domaine caoutchoutique. Cela semble montrer que lorsque le matériau est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, le passé thermique de l'échantillon est effacé. En particulier, aucune influence d'éventuels domaines ordonnés ne peut être mise en évidence ici.

En outre, on peut noter que le module de conservation  $E'$  du matériau vieilli est supérieur d'environ 30% à celui d'un matériau non vieilli, soit 2.18 GPa pour un matériau non vieilli contre 2.85 GPa pour un matériau vieilli. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que durant le vieillissement le matériau évolue vers un état thermodynamiquement plus stable et plus compact qui induit la création d'interactions plus favorables entre les chaînes.

L'évolution avec la température du module de perte  $E''$  est également affectée par le vieillissement. En effet, le pic de  $E''$  caractéristique de la relaxation principale  $\alpha$ , voit son amorçage retardé et son amplitude réduite pour le PLA vieilli. Compte tenu que les mobilités moléculaires activées aux températures basses correspondent aux segments de chaînes ayant

les temps de relaxation les plus courts, cette observation indique que ces derniers ont été bloqués par le vieillissement.

Nous pouvons également noter que l'aire de la « bosse » de  $E''$ , liée à l'énergie nécessaire pour activer les mobilités moléculaires au sein du matériau, est différente suivant les matériaux. Il semble donc que les mobilités moléculaires au sein du matériau vieilli sont plus facilement activables que celles au sein du matériau rajeuni. Dans leurs travaux sur les phénomènes de mobilité moléculaire [Davi1], Laurent David et ses collaborateurs ont montré que la coopérativité augmentait avec la diminution du désordre et donc que l'énergie nécessaire à l'activation des mobilités moléculaires d'un matériau diminuait avec l'augmentation de l'ordre de celui-ci ce qui est en accord avec le résultat précédent.

Le vieillissement entraîne donc des modifications locales de la structure qui, comme il en sera discuté plus tard, influencent significativement les propriétés mécaniques du matériau.

### **III.2) Influence du taux de D-isomère sur la structure et les propriétés du PDLA**

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'influence du taux de conformère D sur les propriétés du polymère, cette étude se limitant au cas des copolymères PDLA statistiques. Comme il a été détaillé dans le premier chapitre, de nombreux travaux ont déjà montré que le taux de D-isomère du matériau a une forte influence sur ses propriétés. Néanmoins, il n'existe à l'heure actuelle aucune étude ayant établi une corrélation directe entre la structure du matériau et ses propriétés. De plus, aucun des travaux effectués n'a permis de valider l'hypothèse avancée par Urayama et al. selon laquelle les chaînes macromoléculaires constituant la phase amorphe d'un matériau riche en L-isomère peuvent adopter sur de courtes distances une conformation hélicoïdale (cf Chap I.3).

Afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension à ce sujet, les propriétés ainsi que la structure de PDLA avec de compositions différentes en comonomère ont été étudiées comparativement.

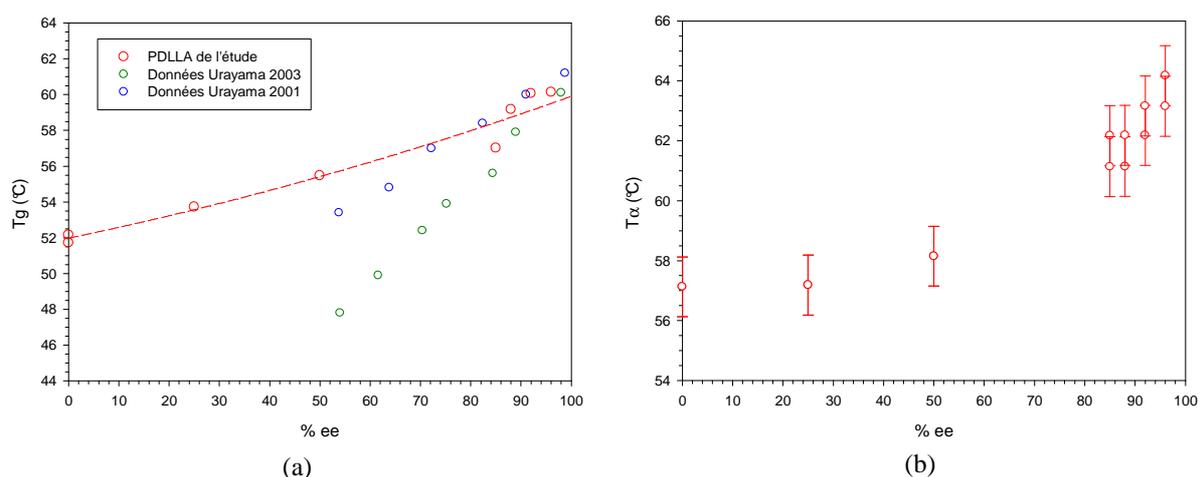
Dans la suite de la discussion, la teneur en comonomère du matériau sera exprimée par l'excès d'énantiomère L (%ee) défini par :

$$\%ee = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \quad (\text{eq3})$$

où [L] et [D] représentent les concentrations molaires en L-isomère et D-isomère respectivement.

### III.2.a) Influence du taux de D-isomère sur les propriétés thermomécaniques

Sur la figure III.21.a est reportée l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'excès d'énantiomère pour nos matériaux ainsi que certains résultats de la littérature.

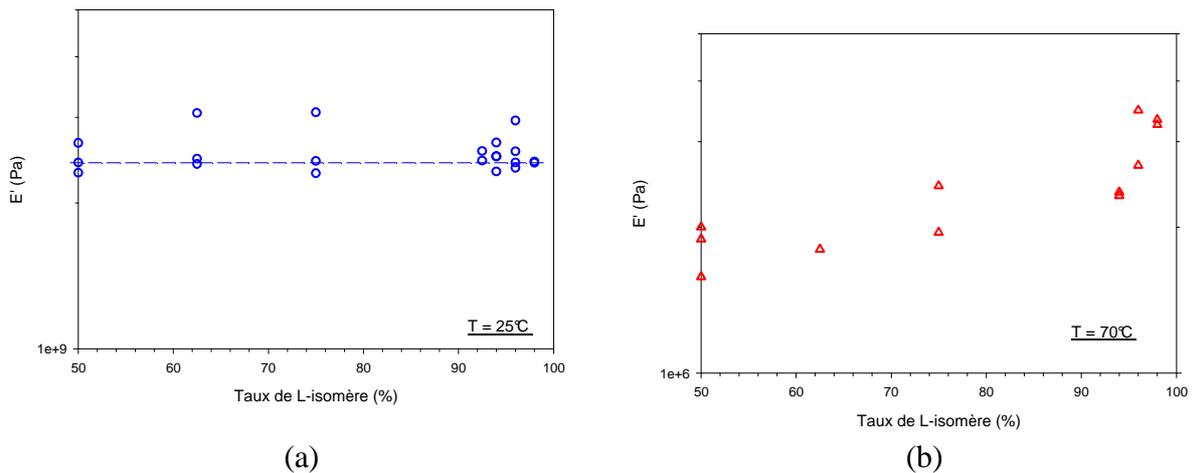


**Fig III.21 : Evolution (a) de la température de transition vitreuse et (b) de la température de relaxation principale  $\alpha$  en fonction de l'excès d'énantiomère**

La diminution de la  $T_g$  avec l'augmentation du taux de D-isomère (*i.e.* la diminution de % ee) est en accord avec les résultats rapportés par Urayama et al. Néanmoins, une différence significative entre les valeurs obtenues est observée; en effet, alors que la diminution de  $T_g$  pour nos matériaux est de l'ordre de 8°C, elle est de 15°C voire plus pour ceux d'Urayama. Cela s'explique, d'une part par la différence des modes de synthèses utilisés (catalyseur, lactides...) qui contrôlent la stéréorégularité de la chaîne et, d'autre part, par la différence entre les masses molaires des matériaux.

Le même comportement est observé concernant l'évolution de la température de relaxation principale  $\alpha$  avec le taux de comonomère comme l'illustre la figure III.21.b sur laquelle est reportée l'évolution de la température prise au maximum du pic de  $\tan\delta$  en fonction de l'excès d'énantiomère. Une différence d'environ 7°C de la température de relaxation principale est observée entre le PLA98 et le PLA50 pour lesquels la  $T_{\alpha}$  vaut respectivement 65°C et 57°C.

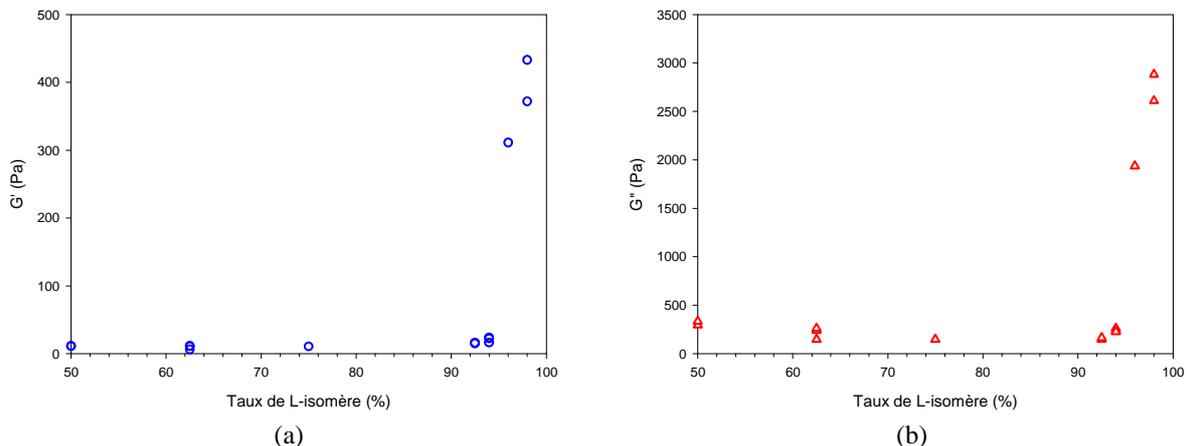
Les propriétés mécaniques à température ambiante, obtenues en DMA, pour les différents matériaux sont rapportées sur la figure III.22.a. Aucun effet de la composition ne peut ici être mis en évidence puisque le module de conservation a une valeur d'environ 1.5 GPa quelle que soit la composition en comonomère. Ce dernier point est en accord avec les résultats de la littérature où aucune variation significative du module d'Young n'est observée lors d'essais de traction monotones [Uray1]. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à température ambiante les différents PLA sont à l'état vitreux et que toutes les chaînes sont alors rigides.



**Fig III.22 : Evolution du module de conservation  $E'$  en fonction du taux de D-isomère (a) à  $T = 25^{\circ}\text{C}$  et (b) à  $T = 70^{\circ}\text{C}$**

Concernant les propriétés du matériau au dessus de  $T_g$ , soit  $70^{\circ}\text{C}$  (Fig III.22.b), une légère diminution du module de conservation est observée avec l'augmentation du taux de D-isomère, celui-ci diminuant de 4 MPa pour le PLA 98 à environ 1MPa pour le PLA50. Bien que mineure, cette variation témoigne d'une évolution de la structure des différents matériaux et peut s'expliquer par une évolution de la masse entre enchevêtrements et/ou une plus grande rigidité des chaînes du matériau dont le taux de D-isomère est faible.

Les différents matériaux ont aussi été analysés à l'état fondu par visco-élasticimétrie.



**Fig III.23 : Evolution (a) du module de conservation et (b) du module de perte en fonction du taux de D-isomère à  $T = 200^{\circ}\text{C}$**

Les résultats obtenus à  $200^{\circ}\text{C}$  (Fig III.23 a&b), c'est-à-dire largement au dessus de  $T_g$ , indiquent qu'à cette température, le taux de D-isomère influence significativement les valeurs des modules de conservation et de perte : on observe une chute d'environ une décade avec l'augmentation du taux de comonomère de 2% à 6%, puis un plafonnement de la valeur des 2 modules pour des taux de D-isomères supérieurs à 6%. Les travaux de Wu et al. [Wu1-4]

permettent de comprendre ce comportement par le fait que l'augmentation du taux de comonomère entraîne une diminution du  $C_{\infty}$  du PDLLA. Ce rayon caractéristique  $C_{\infty}$  est relié à la masse entre enchevêtrements  $M_e$  via l'équation :

$$M_e = 3M_v C_{\infty}^2$$

où  $M_v$  représente la masse molaire d'une unité monomère.

L'augmentation du taux de D-isomère entraîne donc une diminution de la masse entre enchevêtrements du matériau comme les résultats de DMA obtenus à 70°C le suggéraient.

Les résultats précédemment exposés montrent comment la composition du matériau influe sur ses propriétés thermomécaniques sans pour autant apporter des réponses claires quant aux modifications structurales associées.

### III.2.b) Influence du taux de D-isomère sur la structure du PLA

Afin de définir la « structure » de nos matériaux, ou autrement dit caractériser les arrangements locaux pouvant exister dans la phase amorphe, ces derniers ont été étudiés par diffraction des rayons X aux grands angles afin d'analyser le halo diffus, caractéristique de l'arrangement moléculaire dans la phase amorphe.

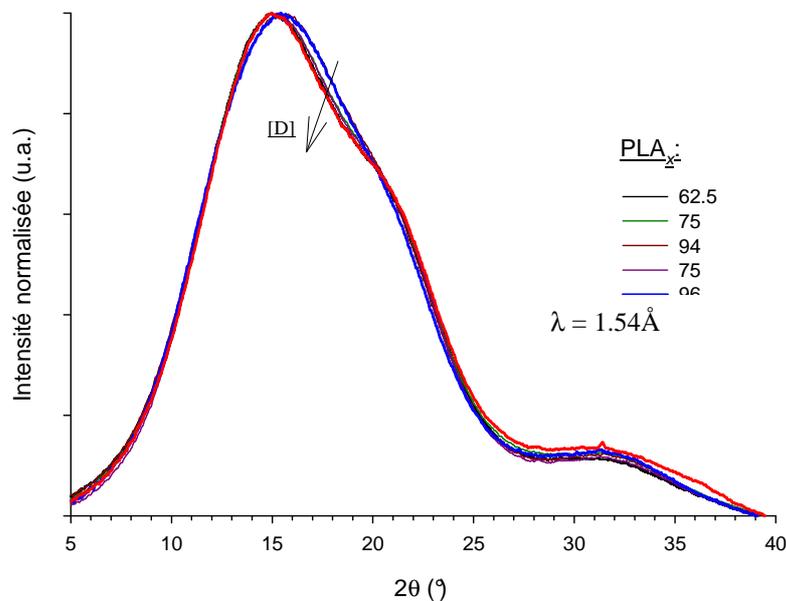


Fig III.24 : Profils d'intensité normalisée des différents matériaux

Les profils d'intensité normalisée, rapportés sur la figure III.24, sont obtenus par intégration azimutale des clichés de diffraction 2D. Même si l'allure globale des profils est

semblable, de légères variations sont observées dans la gamme angulaire  $15 < 2\theta < 20^\circ$ . En particulier, un épaulement est mis en exergue avec l'augmentation du taux de comonomère. Ce dernier témoigne d'une évolution structurale même si aucune attribution ne peut être faite à ce stade de l'étude sans une analyse plus développée.

Les profils ont été déconvolués comme illustré sur la figure III.25, sur laquelle est présentée la déconvolution du profil d'intensité intégrée obtenu pour le PLA 96.

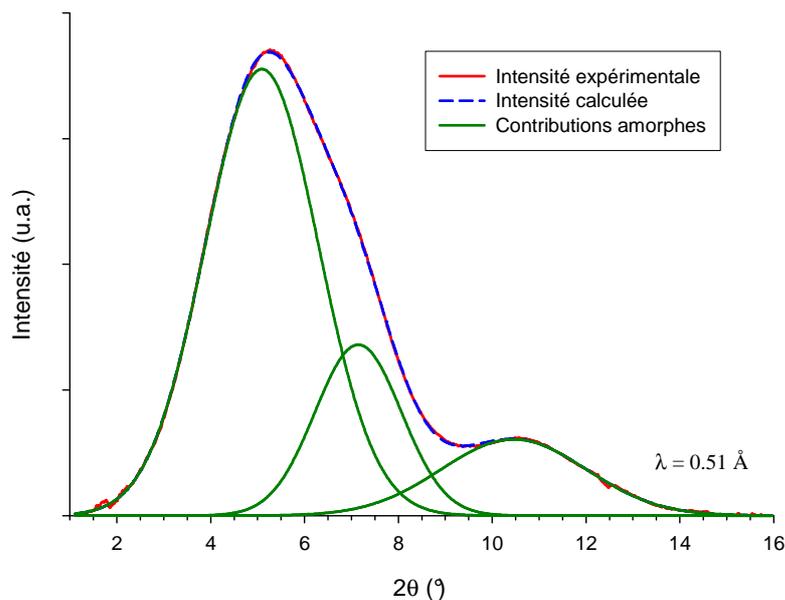


Fig III.25 : Déconvolution du profil d'intensité intégrée du PLA96

Deux halos de diffusion peuvent être distingués : un premier, très intense à  $2\theta \approx 5^\circ$ , et un second à  $2\theta \approx 10.5^\circ$ . Par ailleurs, une analyse plus fine du premier halo montre que celui-ci n'est pas symétrique, un léger épaulement est visible aux alentours de  $2\theta \approx 7^\circ$ . Partant de ces observations, les profils d'intensités intégrées ont donc été déconvolués à l'aide de trois fonctions centrées sur les valeurs indiquées précédemment.

L'analyse des profils d'intensité obtenus, qui rendent compte de la structure du matériau, est basée sur la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

où  $d$  est la distance inter-réticulaire,  $\theta$  l'angle de Bragg,  $n$  l'ordre de la réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée.

L'intensité observée à un angle  $2\theta$  donné peut donc être vue comme le nombre de segments à une distance  $d$  les uns des autres au sein du matériau. Ainsi, un profil d'intensité gaussien peut

donc être vu comme une distribution de distances inter-chaînes autour d'une distance moyenne qui correspond à la position du maximum d'intensité observé.

Afin de vérifier que les différentes contributions ainsi établies rendent bien compte d'un état amorphe, où la taille des domaines cohérents doit être nécessairement petite, nous avons utilisé la loi de Debye-Scherrer :

$$\tau = \frac{k \times \lambda}{H \times \cos(\theta)}$$

où  $\tau$  représente la taille du domaine cohérent,  $k$  un facteur correctif dû à l'instrumentation,  $H$  la largeur à mi-hauteur du pic considéré et  $\theta$  l'angle de Bragg.

On peut tout d'abord conclure que la déconvolution du profil d'intensité d'un PLA amorphe nécessitant 3 fonctions, il existe 3 distances moyennes préférentielles au sein matériau. L'existence de plusieurs contributions pour le halo de diffusion d'un polymère amorphe, a déjà été rapporté et étudié sur d'autres polymères comme le PS [Weck1, Mitc1] ou le PMMA [Wind1, Flou1]. Pour le PS par exemple, deux pics clairement distincts sont mis en évidence sur le profil d'intensité intégré du polymère comme l'illustre la figure III.26 qui représente la déconvolution du profil d'intensité intégré d'un échantillon de PS amorphe. Weck et al. ont montré, pour ce matériau, que le pic centré à  $2\theta \approx 10^\circ$  correspond à un ordre inter-chaînes (ordre transverse) alors que le second centré à  $2\theta \approx 20^\circ$  est lié à un ordre intra-chaîne (ordre longitudinal), correspondant aux distances entre les groupes latéraux phényles le long de la chaîne. Pour démontrer l'existence d'ordres inter et intra-moléculaires dans le cas du PMMA, Wind et al. ont fait varier la longueur du groupe latéral par le biais de modifications chimiques et ont observé un déplacement du premier pic caractéristique de l'ordre transverse alors que le second pic, relatif à l'ordre longitudinal, restait à la même position.

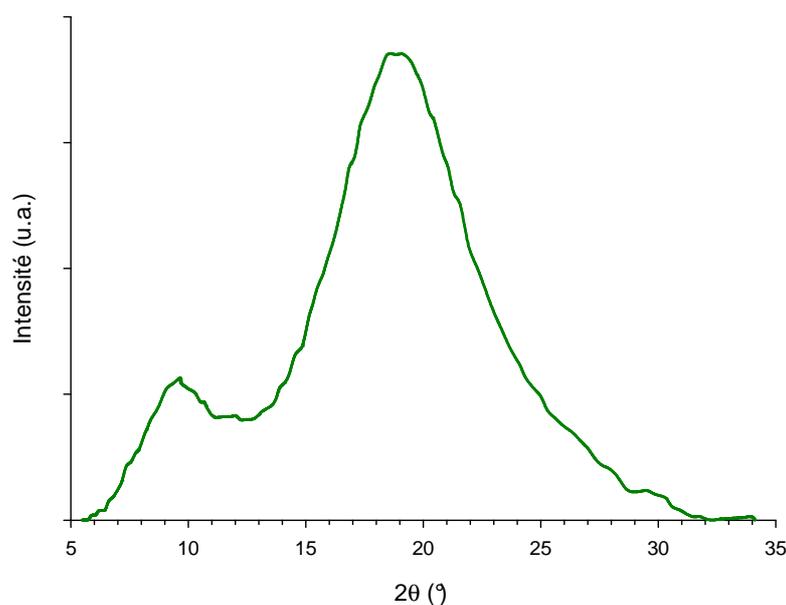


Fig III.26 : Profil d'intensité d'un échantillon de Polystyrène

Dans notre étude, une autre démarche a été développée. Un échantillon de PS atactique, étiré à une température de 120°C d'une déformation nominale  $\epsilon = 300\%$  afin d'orienter les chaînes macromoléculaires selon l'axe de sollicitation, a été analysé par WAXS. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.27.a, sur laquelle est présenté le cliché de diffraction obtenu pour cet échantillon, et III.27.b, où sont présentés les profils d'intensités azimutaux obtenus pour les pics situés à  $2\theta \approx 10^\circ$  et  $2\theta \approx 20^\circ$ .

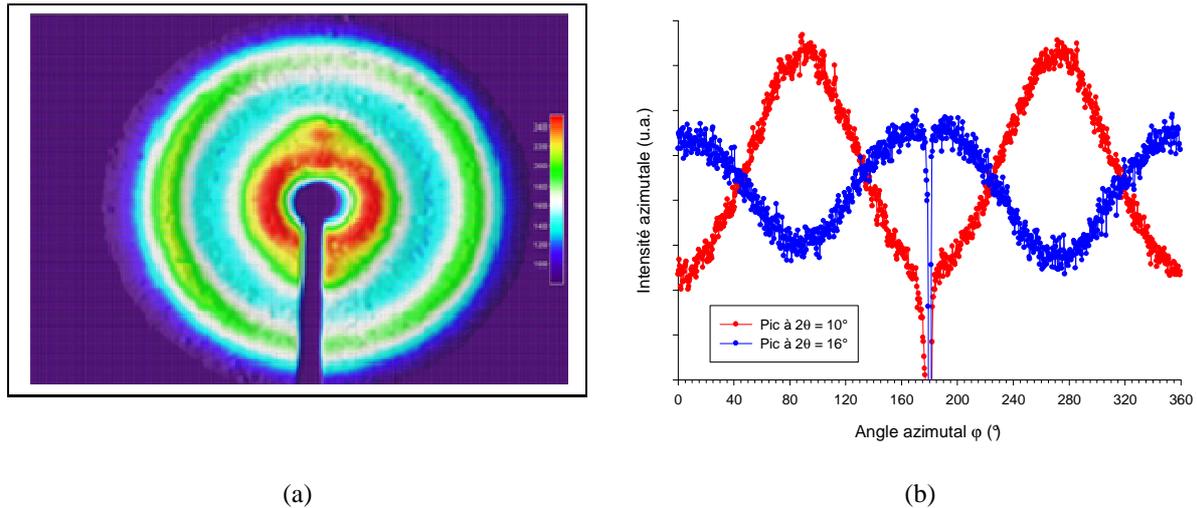


Fig III.27 : (a) cliché de diffraction d'un échantillon de PS étiré et (b) profils d'intensité azimutaux associés (l'axe de sollicitation est horizontal)

La figure III.27.b montre que les maximums d'intensité observés pour chaque pic sont opposés et décalés d'un angle de  $90^\circ$ . En effet, les maximums d'intensités pour le premier pic ( $2\theta \approx 10^\circ$ ) apparaissent en position équatoriale alors que ceux du second pic ( $2\theta \approx 20^\circ$ ) sont en position méridienne (*i.e.* selon l'axe de sollicitation).

Comme l'illustre le schéma simplifié de la figure III.28, cela montre que le pic situé vers  $2\theta \approx 10^\circ$  correspond à un ordre transverse alors que celui situé à  $2\theta \approx 20^\circ$  correspond à un ordre longitudinal.

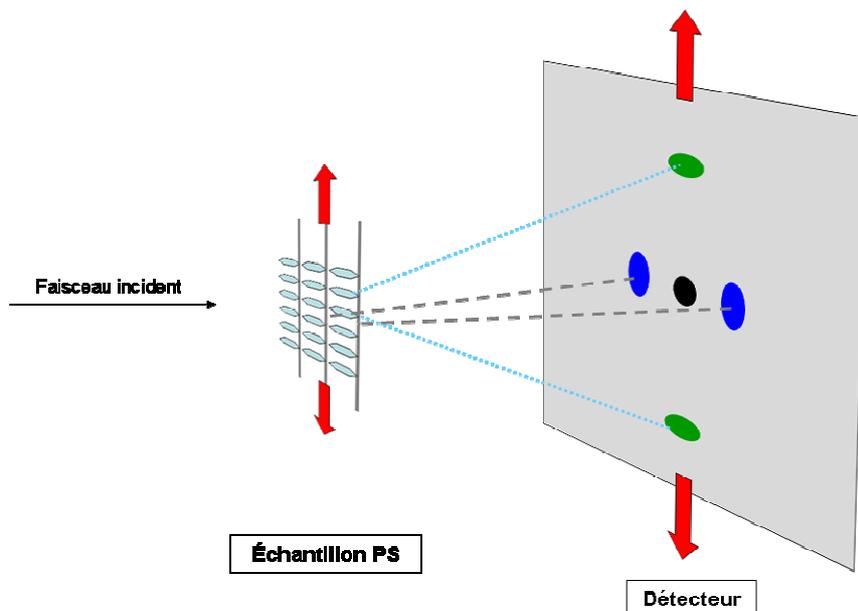


Fig III.28 : schéma illustrant l'arrangement moléculaire d'un échantillon de PS et cliché de diffraction X associé

Ces résultats, en accord avec ceux de Mitchell et al., valident la méthode proposée qui a été appliquée au PLA. Un échantillon de PLA96 a été déformé de 300% à 70°C afin d'orienter les chaînes macromoléculaires selon l'axe de sollicitation. Le cliché de diffraction obtenu, ainsi que les profils d'intensité extraits perpendiculairement et parallèlement à l'axe de sollicitation, sont présentés sur les Figures III.29.a et III.29.b respectivement.

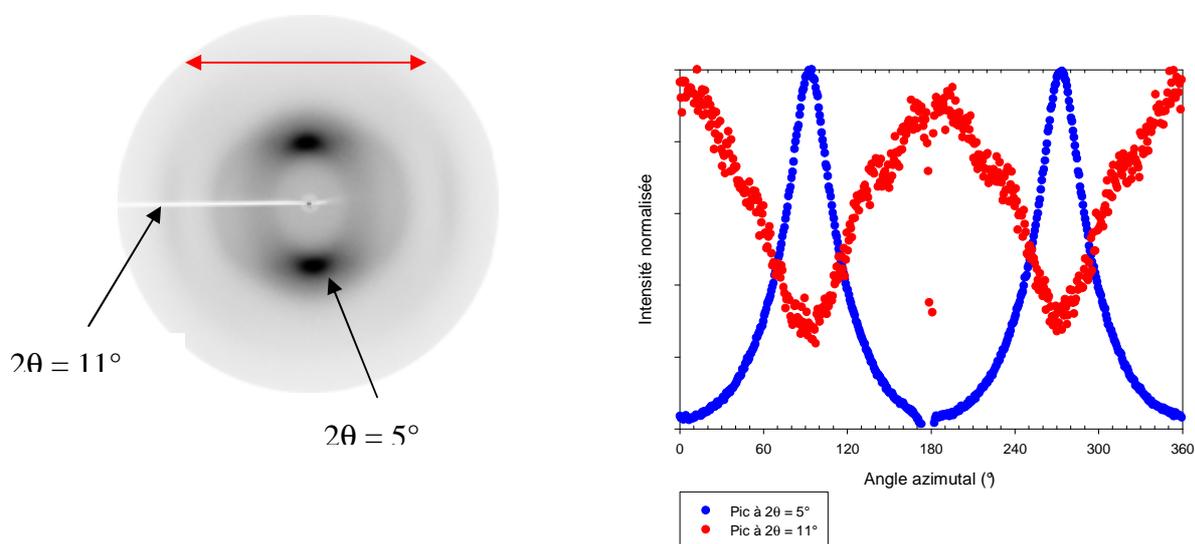


Fig III.29 : (a) cliché de diffraction et (b) profils d'intensité azimuthaux d'un échantillon de PLA96 étiré de 300% à 70°C

Le cliché de diffraction montre, comme dans le cas du PS, des maximums d'intensité équatoriaux et méridiens. Le graphe représentant les profils d'intensité obtenus perpendiculairement et parallèlement à l'axe de sollicitation (Fig III.29.b) montre que :

- perpendiculairement à l'axe de sollicitation seuls les deux premiers pics constituant le halo amorphe du PLA sont présents.

- parallèlement à l'axe de traction on observe uniquement le dernier pic.

Ces résultats démontrent l'existence d'un ordre longitudinal dans le PLA attribuable, par analogie avec le PS, à la distribution périodique des groupes méthyles le long de la chaîne et un ordre transverse, qui contrairement au cas du PS est bimodal dans le cas du PLA. L'existence de deux distances de corrélation inter-chaînes a déjà été rapportée par Murthy et al. pour le PET [Murt1-2].

Afin de quantifier ces distances et tenter de les associer à des éléments topologiques du matériau, les fonctions de distribution de paires (FDP) ont été calculées à partir des profils d'intensité à l'aide du logiciel PDFGetX2® [Qiu1].

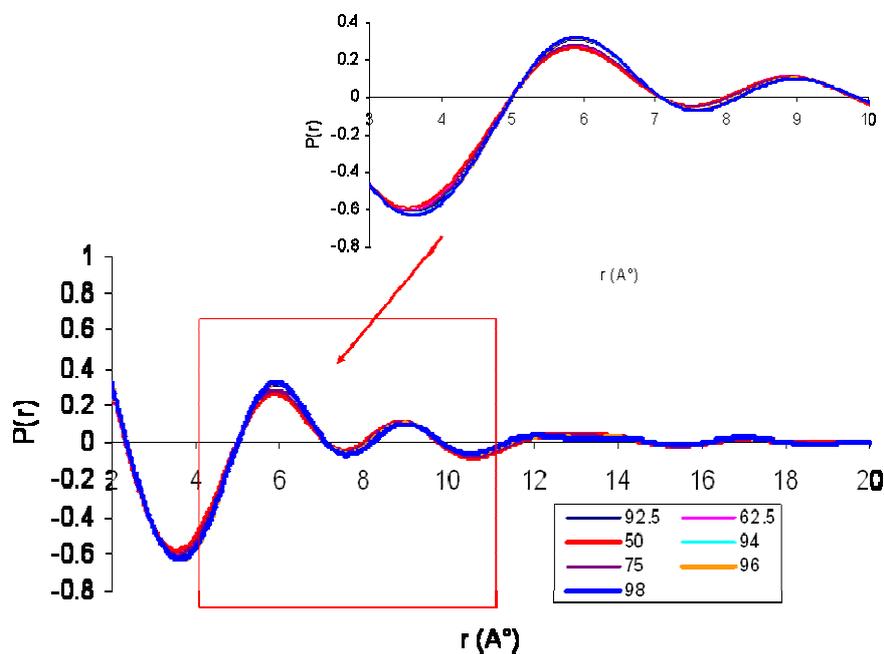


Fig III.30 : Fonction de distribution de paires des différents PLA

Les fonctions de corrélation de paires, rapportées sur la figure III.30, ne montrent qu'une faible évolution avec la variation du taux de D-isomère dans le matériau, et de manière plus surprenante, ces dernières ne font pas apparaître l'existence de deux distances préférentielles inter-chaînes comme les profils de diffraction déconvolués le suggéraient. L'observation d'une seule distance caractéristique pour l'ordre transverse trouve son explication dans le fait que ces fonctions ont été obtenues par traitement de l'ensemble du signal. Le résultat obtenu est donc celui d'une moyenne des deux distances existantes supposées précédemment pour l'ordre transverse.

La transformée de Fourier (TF) ayant la propriété de linéarité, c'est-à-dire que  $TF(\alpha.A + \beta.B) = \alpha.TF(A) + \beta.TF(B)$ , il est donc possible de calculer la fonction de distribution de paires pour chaque composante identifiée du profil d'intensité du matériau amorphe (voir Fig III.25).

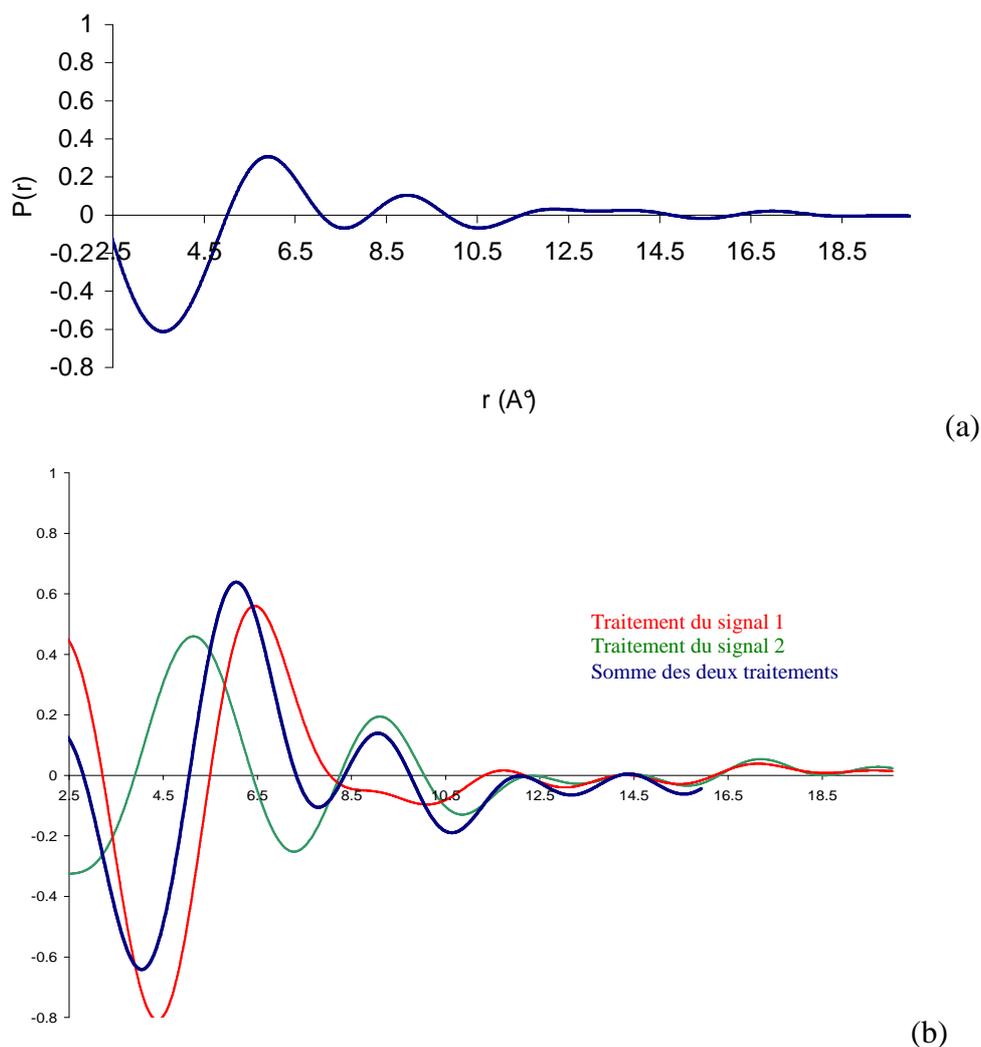


Fig III.31 : fonctions de distribution de paires obtenues (a) à partir du signal total et (b) à partir des 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> pics

Les résultats de ce calcul pour le PLA 92.5 sont présentés sur la figure III.31a qui montre la FDP du signal expérimental total, ainsi que sur la figure III.31.b qui représente la FDP des 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> pics ainsi que la somme des deux contributions.

Tout d'abord, on note un bon accord entre la FDP obtenue à partir du spectre total et celle correspondant à la somme des contributions de chaque composante. De plus, les FDP de chaque pic sont associées chacune à une distance particulière à savoir, environ 6.4 Å pour le pic situé à  $2\theta \approx 15^\circ$  et environ 5.1 Å pour le pic situé à  $2\theta \approx 22^\circ$ , la somme de ces deux contributions donnant bien une distance moyenne d'environ 6 Å comme trouvé précédemment.

Le même traitement effectué pour chaque matériau indique que l'augmentation du taux de D-isomère entraîne l'augmentation de probabilité des paires distantes de 6.4 Å et parallèlement diminue la probabilité des paires à 5.1 Å.

La même tendance est observée si l'on compare l'évolution de l'aire relative de chaque pic, calculée directement à partir des profils d'intensité, en fonction du taux de D-isomère.

Comme le montre la figure III.32, l'aire relative du 1<sup>er</sup> pic augmente avec le taux de D-isomère tandis que celle du second pic diminue, indiquant que le nombre de segments moléculaires distants de 6.4Å augmente alors que le nombre de segments distants de 5.1Å diminue. Au contraire, l'aire relative du 3<sup>ème</sup> pic, correspondant à l'ordre longitudinal, ne varie quasiment pas avec le taux de D-isomère : en effet, ni la distance entre groupe latéraux ni leur nombre ne dépendent de la composition.

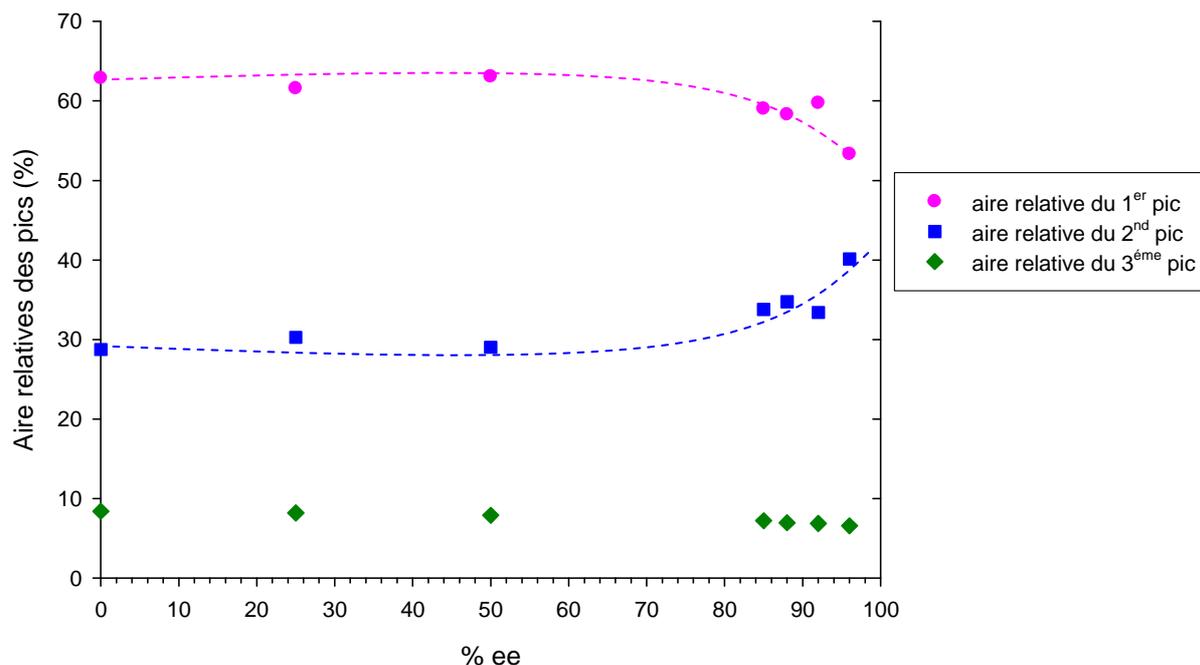


Fig III.32 : Evolution des aires relatives en fonction de l'excès d'énantiomère

### III.2.c) [Interprétation des résultats](#)

A partir de ces résultats, nous avons tenté de corréler ces distances préférentielles à des éléments structuraux. L'analyse exposée ici s'appuie sur les structures cristallines du matériau. Elle s'inspire des travaux de Wilkes et al. sur le Poly(4-méthylpentène1) [Wilk1]. La motivation de cette analyse se trouve dans le fait que le cristal est la forme physique la plus stable du matériau, et qu'il est par conséquent légitime d'envisager que, dans l'état amorphe, les macromolécules ne sont pas très éloignées de leur « configuration stable » dans le cristal. Il est cependant très important de garder à l'esprit que l'état amorphe est un état pour lequel il n'existe pas d'ordre à longue distance, contrairement à l'état cristallin, et que la discussion qui suit concerne seulement de petits domaines impliquant quelques segments de chaînes. Typiquement, le raisonnement porte sur l'arrangement de deux segments de chaînes adjacents.

Comme discuté dans l'étude bibliographique, le PLA peut cristalliser sous 4 formes cristallines :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et la forme stéréo-complexe. La forme  $\gamma$  étant une forme obtenue uniquement par croissance épitaxiale, elle ne sera pas prise en considération ici. Les arrangements hélicoïdaux des chaînes dans les trois formes cristallines restantes sont différents, comme l'illustrent les figures III.33.a/b/c. Néanmoins, le calcul des distances entre deux chaînes proches voisines révèle que :

- dans les structures  $\alpha$  et  $\beta$ , cette distance est de 6.1 Å
- dans la structure stéréo-complexe, elle est de 4.9 Å

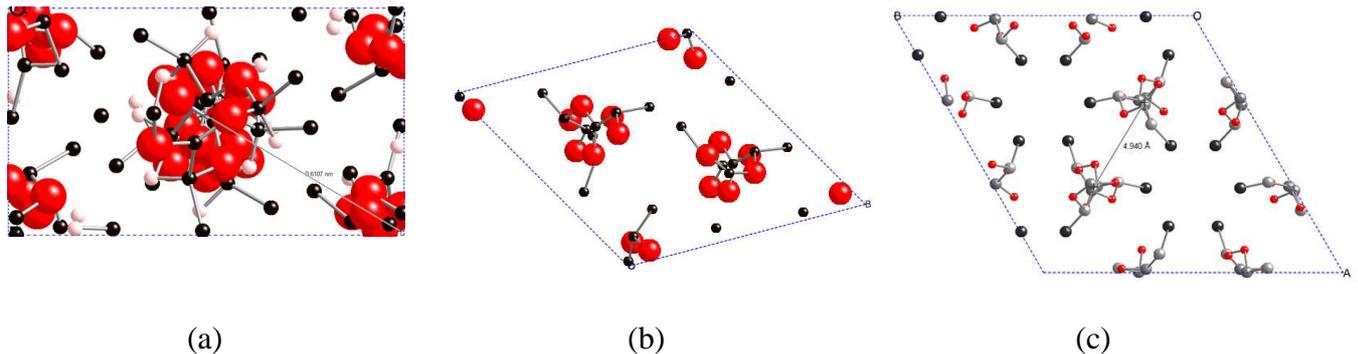


Fig III.33 : Représentation des formes cristallines (a)  $\alpha$ , (b)  $\beta$  et (c) stéréo-complexe du PLA

Les deux distances inter-chaînes caractéristiques de la phase amorphe du PLA, à savoir 5.1 Å et 6.4 Å, sont comparables aux distances inter-chaînes observées dans les différentes phases cristallines. Cette similitude laisse penser que, dans la phase amorphe, les chaînes peuvent localement adopter des arrangements proches de ceux rencontrés dans le cristal comme le schématise la figure III.34.

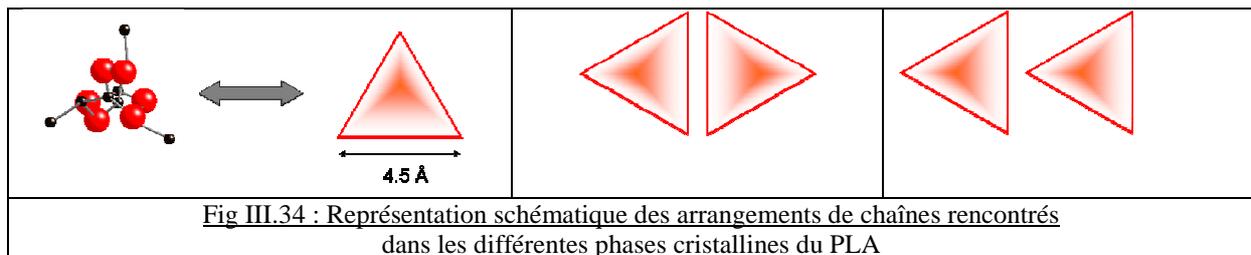


Fig III.34 : Représentation schématique des arrangements de chaînes rencontrés dans les différentes phases cristallines du PLA

Néanmoins, une condition nécessaire à la validité de la proposition précédente est que, à l'état amorphe, les chaînes macromoléculaires conservent totalement ou partiellement une conformation hélicoïdale. Cette hypothèse est plus que vraisemblable compte tenu que la conformation hélicoïdale est la conformation stable adoptée par toutes les formes cristallines, seul le type d'hélice change. On peut citer à titre d'analogie le polypropylène, qui adopte une hélice  $3_1$  dans toutes les formes cristallines, pour lequel il a été montré que les chaînes amorphes adoptent sur de faibles longueurs une conformation hélicoïdale qui persiste à l'état fondu [Khaf1, Lian1]. De plus, comme il le sera montré dans le chapitre IV, le PLA cristallise lors d'une déformation uni-axiale. Or, il apparaît difficile pour des chaînes en conformation plane, de pouvoir adopter une conformation hélicoïdale lorsqu'elles sont soumises à un

étirage. Il est donc vraisemblable que les chaînes adoptent initialement une conformation hélicoïdale, au moins sur quelques segments de chaîne, au sein de la phase amorphe.

### III.2.d) Relations structure-propriétés

Les résultats exposés ici et dans le chapitre II s'accordent à montrer que l'augmentation du taux de D-isomère entraîne une diminution de la Tg. Parallèlement, notre étude a montré que l'augmentation du taux de D-isomère diminue le nombre de segments de chaînes distants de 5.1 Å et augmente le nombre de chaînes distants de 6.4 Å. Cette augmentation de la distance moyenne inter-chaîne entraîne nécessairement une forte diminution des interactions inter-chaînes, principalement de type van-der Waals, et par voie de conséquence facilite la mobilité moléculaire.

Cette dépendance entre la mobilité et les arrangements locaux est parfaitement établie par la corrélation entre l'aire relative du premier pic et la température de transition vitreuse observée pour les différents PLA comme le montre la figure III.35. Sur cette figure sont également rapportées les données relatives aux échantillons de PLA étirés.

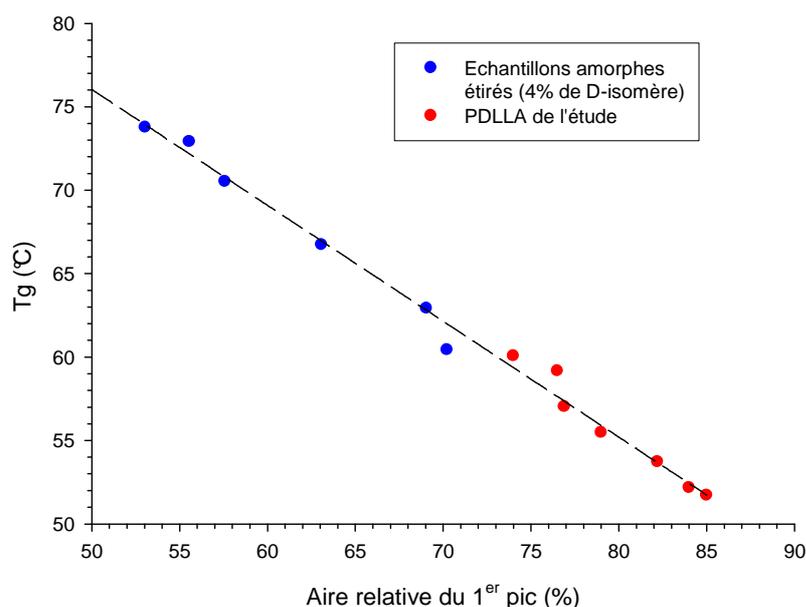


Fig III.35 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'aire relative du 1<sup>er</sup> pic

Même si des éléments pertinents nous ont permis de proposer un modèle structural cohérent du PLA amorphe, ce dernier demande à être vérifié. En particulier, des simulations en dynamique moléculaire pourraient permettre de corréler nos conclusions quant à l'influence du taux de D-isomère sur la structure et les propriétés de la phase amorphe du PLA.

### III.2.e) Influence du taux de D-isomère sur l'évolution structurale lors d'une sollicitation uni-axiale

Finalement, nous nous sommes intéressés à l'influence du taux de D-isomère sur les propriétés de cristallisation induite par déformation du PLA. En effet, les polyesters initialement amorphes étirés à une température supérieure à  $T_g$  sont connus pour cristalliser par étirage. Or, bien qu'il ait été largement montré dans la littérature que le taux de D-isomère influençait fortement la cinétique de cristallisation thermique du matériau, aucune étude ne porte sur l'influence du taux de D-isomère sur la cinétique de cristallisation induite mécaniquement du matériau.

L'évolution structurale des différents matériaux de notre étude a été suivie lors d'un étirage dans des conditions favorables à une cristallisation induite, à savoir, une température d'étirage de  $75^\circ\text{C}$  et une vitesse de déformation initiale de  $0.01\text{s}^{-1}$ .

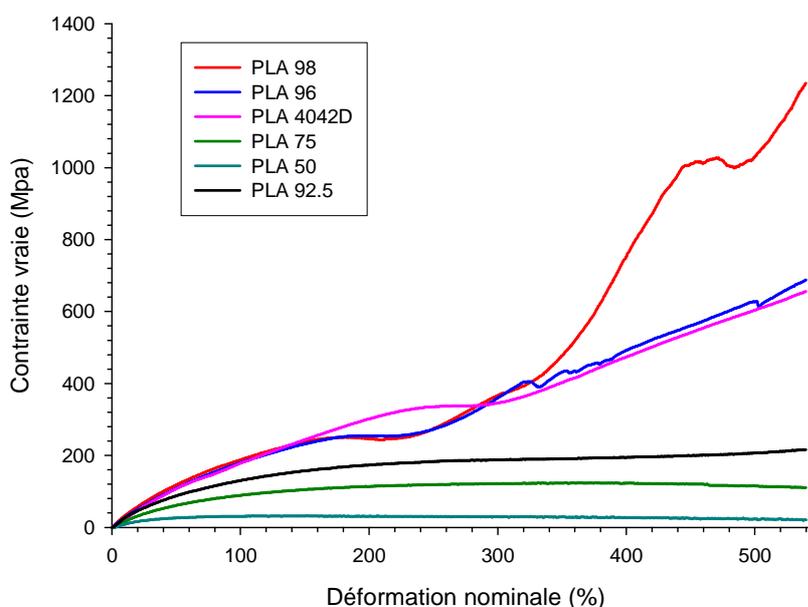


Fig III.36 Courbes contrainte vraie – déformation nominale obtenues pour les différents PLA à  $T_d = 70^\circ\text{C}$

*N.B. Les contraintes vraies reportées ici ont été recalculées à partir de la force et de la section dans l'hypothèse d'une déformation à volume constant.*

Les courbes contrainte vraie - déformation nominale présentées sur la figure III.36 indiquent que le taux de D-isomère modifie significativement le comportement mécanique du matériau. En effet, on observe pour les PLA 98 à 94 un durcissement structural de pente  $d\sigma/d\varepsilon$  qui diminue avec l'augmentation du taux de D-isomère. Au contraire, pour les PLA 50 & 75 aucune consolidation n'apparaît. La contrainte d'étirage diminue même légèrement aux

grands taux de déformation. Le PLA 92 montre un comportement intermédiaire, la consolidation observée étant très faible en fin d'étirage.

Le stade de consolidation est généralement lié à la formation d'une phase cristalline au sein du matériau. Afin de vérifier et de quantifier ce phénomène, l'évolution du taux de cristallinité a été calculée en fonction du taux de déformation (Fig III.37) pour les PLA98, 92, 75 & 50

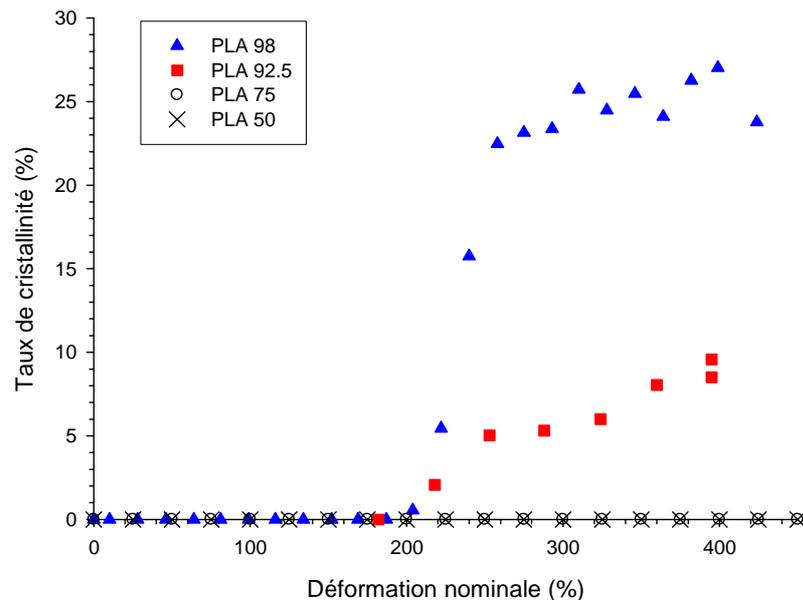


Fig III.37 : Evolution du taux de cristallinité en fonction de la déformation nominale pour les PLA 98, 92, 75 & 50

La figure III.37 montre que le durcissement observé ou pas sur les courbes précédentes correspond bien à la présence ou l'absence d'une cristallisation induite par étirage. De plus, le durcissement très marqué pour le PLA98 correspond à une cristallinité induite plus élevée qui rigidifie plus fortement ce matériau que les autres matériaux de la série. Le PLA92, pour lequel un très faible durcissement est observé, semble être le matériau dont le taux de D-isomère est la limite permettant une cristallisation sous étirage. Cette constatation est semblable à celle rapportée par différents travaux concernant la relation entre le taux de cristallinité maximal et la concentration en D-isomère dans le cas de la cristallisation thermique du PLA.

Par contre, alors qu'il a été montré que l'augmentation du taux de D-isomère ralentit significativement la vitesse de cristallisation thermique, il apparaît ici que ce taux n'influence pas de façon significative la cinétique de cristallisation induite par étirage, qui dans chaque cas débute vers 200% de déformation pour atteindre son maximum aux alentours de 300%. Cela s'explique par le fait que la cristallisation induite par étirage est considérablement accélérée par le phénomène d'orientation moléculaire, comme cela a été démontré dans le cas du PET [Lape1-2].

Concernant les PLA50 & 75, la structure finale correspond à celle d'un matériau purement amorphe comme le montrent les profils de diffraction RX de la figure III.38 enregistrés durant la déformation du PLA50.

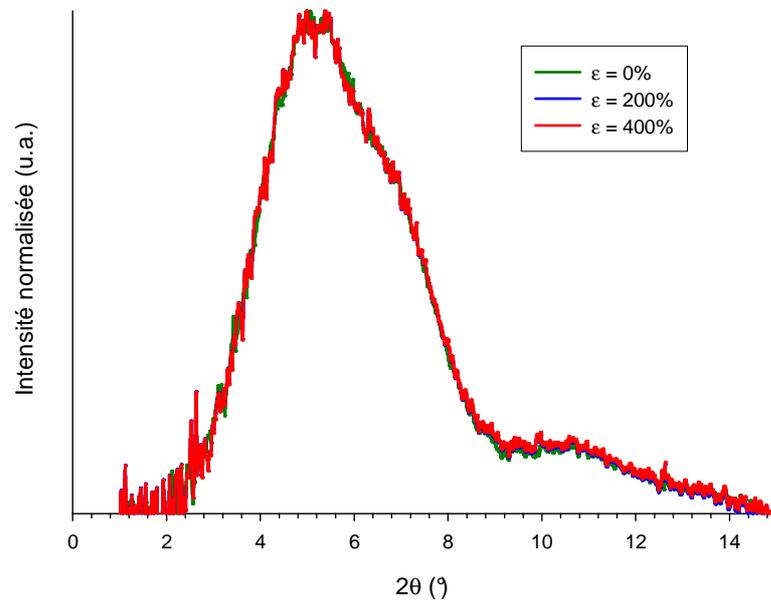


Fig III.38 : Profils d'intensité intégrée obtenus pour le PLA50 déformé de différents taux

Cette figure apporte également une validation de l'hypothèse du chapitre II concernant l'invariance globale de la phase amorphe d'un matériau en cours d'étirage. En effet, bien que l'échantillon de PLA50 soit déformé d'environ 400%, son profil d'intensité intégré est identique à celui d'un matériau isotrope.

## **Conclusions du chapitre**

- *La cinétique de cristallisation du PLA4042D est lente. D'une part, à cause du taux de comonomère de ce matériau, et d'autre part, à cause du fait que la zone de température pour laquelle la nucléation et la croissance se produisent simultanément est très réduite.*
- *Le PLA4042D cristallise généralement sous forme  $\alpha$  la morphologie induite étant sphérolitique.*
- *Le phénomène de fusion-cristallisation est à l'origine de l'apparition de doubles pics de fusion sur les thermogrammes, i.e. pour des températures de cristallisation faibles, les cristaux formés sont défectueux.*
- *Le vieillissement du PLA4042D entraîne une réorganisation du matériau qui tend à diminuer son désordre et ainsi augmenter la taille des domaines de coopérativité.*
- *Le taux de comonomère a une forte influence sur les propriétés de matériaux, plus particulièrement sur sa température de transition vitreuse.*
- *Il existe un ordre longitudinal ainsi qu'un ordre transverse dans le matériau.*
- *L'ordre transverse au sein du matériau fait apparaître deux distances préférentielles inter-chaînes.*
- *La structure du matériau (en termes d'arrangements locaux) évolue avec le taux de comonomère.*
- *Il existe une corrélation entre la température de transition vitreuse et les distances inter-chaînes.*
- *Le taux de D-isomère n'influence pas la cinétique de la cristallisation induite par déformation mais uniquement le taux de cristallinité maximal.*
- *Un taux de D-isomère de 8% semble être la limite à partir de laquelle plus aucune cristallisation n'est possible.*

## Références

- [Bara1] Baratian S., Hall E.S., Lin J.S., Xu R., Runt J.  
Crystallization and solid-state structure of random polylactide copolymers:  
(poly(L-lactide-co-D-lactide)s  
*Macromolecules*, **2001**, 34, 4857-4864
- [Blun1] Blundell, D.J.  
On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone)  
*Polymer*, **1987**, 28, 2248-2251
- [Davi1] David, L., Quinson, R., Gauthier, C., Perez, J.  
The role of anelasticity in high stress mechanical response and physical  
properties of glassy polymers  
*Polymer Engineering and Science*, **1997**, 37, 1633-1640
- [Elin1] Eling B., Gogolewski S., Pennings A.J.  
Biodegradable materials of poly(l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun  
fibres  
*Polymer*, **1982**, 23, 1587-1593
- [Fisc1] Fischer E.W., Sterzel H.J., Wegner G.  
Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers  
by means of chemical reactions  
*Kolloid-Z. u Z. Polymere*, **1973**, 251, 980-990
- [Flou1] Floudas G., Štěpánek P.  
Structure and dynamics of poly(n-decyl methacrylate) below and above the  
glass transition  
*Macromolecules*, **1998**, 31, 6951-6957
- [Hoog1] Hoogsteen W., Postema A.R., Pennings A.J., Ten Brinke G.  
Crystal structure, Conformation and Morphology of Solution-Spun Poly(L-  
lactide) fibers  
*Macromolecules*, **1990**, 23, 634-642
- [Huan1] Huang J., Lisowski M.S., Runt J.  
Crystallization and Microstructure of Poly(L-lactide-co-meso-lactide)  
copolymers  
*Macromolecules*, **1998**, 31, 2593-2599
- [Khaf1] Khafagy, R.M.  
In situ FT-Raman spectroscopic study of the conformational changes occurring  
in isotactic polypropylene during its melting and crystallization processes  
*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **2006**, 44, 2173-2182
- [Kokt1] Kokturk G., Serhatkulu T.F., Piskin E.  
Evolution of phase behaviour and orientation in uniaxially deformed Polylactic  
acid films  
*Polymer Engineering and Science*, **2002**, 42, 1619-1628

- [Labo1] Labour, T., Gauthier, C., Séguéla, R., Vigier, G., Bomal, Y., Orange, G.  
Influence of the  $\beta$  crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO<sub>3</sub>-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation  
*Polymer*, **2001**, 42, 7127-7135
- [Lape1] Lapersonne, P., Tassin, J.F., Sergot, P., Monnerie, L., Le Bourvellec, G.  
Fluorescence polarization characterization of biaxial orientation.  
*Polymer*, **1989**, 30, 1558-1564
- [Lape2] Lapersonne, P., Tassin, J.F., Monnerie, L.  
Uniaxial planar deformation of PET films: 2. Characterization of the orientation from measurements of refractive indices.  
*Polymer*, **1994**, 35, 2192-2196
- [Lian1] Li, L., De Jeu, W.H.  
Shear-induced smectic ordering and crystallisation of isotactic polypropylene  
*Faraday Discussions*, **2005**, 128, 299-319
- [Mitt1] G.R. Mitchell, Windle A.H.  
Structure of polystyrene glasses  
*Polymer*, **1984**, 25, 906-920
- [Miri1] Miri V., Elkoun S., Peurton F., Vanmansart C., Lefebvre J.-M., Krawczak P., Seguela R.  
Crystallization kinetics and crystal structure of nylon6-clay nanocomposites: Combined effects of thermomechanical history, clay content, and cooling conditions  
*Macromolecules*, **2008**, 41, 9234-9244
- [Mull1] Mulligan J., Cakmak M.  
Nonlinear Mechanooptical Behavior of uniaxially stretched poly(lactic acid): dynamic phase behavior  
*Macromolecules*, **2005**, 38, 2333-2344
- [Murt1] Murthy N.S., Correale S.T., Minor H.  
Structure of the amorphous phase in crystallisable polymers : Poly(ethylene terephthalate)  
*Macromolecules*, **1991**, 24, 1185-1189
- [Murt2] Murthy N.S., Minor H., Bednarczyk C., Krimm S.  
Structure of the amorphous phase in oriented polymers  
*Macromolecules*, **1993**, 26, 1712-1721
- [Okih1] Okihara T., Tsuji M., Kawaguchi A., Katayama K.I., Tsuji H., Hyon S.H., Ikada Y.  
Crystal structure of stereocomplex of poly(L-lactide) and poly(D-lactide)  
*Journal of Macromolecular Sciences: Physic edition*, **1991**, B30, 119-140

- [Peur1] Peurton F.  
Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires : relations élaboration-structure-propriétés  
Sous la direction de Jean-Marc Lefebvre – Université des Sciences et Technologies de Lille, **2008**, 197 pages
- [Qiu1] Qiu X., Thompson J. W., Billinge S. J. L.  
PDFgetX2: A GUI driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data  
*Journal of Applied Crystallography*, **2004**, 37, 678-678
- [Sara1] Sarasua J.R., Prud'homme R.E., Wisniewski M., Le Borgne A., Spassky N.  
Crystallization and melting behaviour of polylactides  
*Macromolecules*, **1998**, 31, 3895-3905
- [Swee1] Sweet G.E., Bell J.P.  
Multiple endotherm melting behavior in relation to polymer morphology  
*Journal of Polymer Science, Part A-2: Polymer Physics*, **1972**, 10, 1273-1283
- [Uray1] Urayama H., Kanamori T., Kimura Y.  
Microstructure and thermomechanical properties of glassy polylactides with different optical purity of the lactate units  
*Macromolecular Materials and Engineering*, **2001**, 286, 705-713
- [Uray2] Urayama H., Moon S.I., Kimura Y.  
Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D-unit sequences: importance of the helical nature of the L-sequenced segments  
*Macromolecular Materials and Engineering*, **2003**, 288, 137-143
- [Weck1] Wecker S.M., Davidson T., Cohen J.B.  
A structural study of glassy polystyrene  
*Journal of Materials Science*, **1972**, 7, 1249-1259
- [Wilk1] Wilkes C.E., Lehr M.H.  
Evidence for ordered molecular aggregates in the amorphous and molten states of poly(4-methylpentene-1)  
*Journal of Macromolecular Science Part B Physics*, **1973**, 2, 225-230
- [Wind1] Wind M., Graf R., Renker S., Spiess H.W., Steffen W.  
Structure of amorphous poly(ethylmethacrylate): A wide-angle X-ray scattering study.  
*The journal of chemical physics*, **2005**, 1, 122-132
- [Wu1] Wu S.  
Chain structure and entanglement  
*Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1989**, 27, 723-741

- [Wu2] Wu S.  
Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends  
*Polymer Engineering and Science*, **1990**, 30, 753-761
- [Wu3] Wu S.  
Control of intrinsic brittleness and toughness of polymers and blends by chemical structure: A review  
*Polymer International*, **1992**, 29, 229-247
- [Wu4] Wu S.  
Predicting chain conformation and entanglement of polymers from chemical structure  
*Polymer Engineering and Science*, **1992**, 32, 823-83
- [Wund1] Wunderlich B.  
Macromolecular Physics Volume2  
Crystal Nucleation, Growth, Annealing  
Chapitre 7.1.6 : Relief of internal stresses  
Academic Press, **1976**
- [Yeh1] Yeh, J.T., Runt, J.  
Multiple melting in annealed poly(butylene terephthalate)  
*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **1989**, 27, 1543-1550



---

---

## **Chapitre IV : Structuration du PLA induite par déformation uniaxiale**

### **IV.1 ) Déformation du PLA amorphe à $T > T_g$**

---

---

<b>IV.1.a) Etude des propriétés mécaniques</b> .....	129
<b>IV.1.b) Etude <i>ex-situ</i> de l'évolution structurale induite lors de la déformation</b> .....	130
IV.1.b.i) Evolution structurale à $T_d = 70^\circ\text{C}$ .....	131
IV.1.b.ii) Evolution structurale à $T_d = 80^\circ\text{C}$ .....	149
IV.1.b.iii) Evolution structurale à $T_d = 90^\circ\text{C}$ .....	153
<b>IV.1.c) Etude <i>in-situ</i> de l'évolution structurale induite durant la déformation</b> .....	160
IV.1.c.i) Evolution structurale <i>in-situ</i> à $T_d = 65^\circ\text{C}$ .....	161
IV.1.c.ii) Evolution structurale <i>in-situ</i> à $T_d = 70^\circ\text{C}$ .....	163
IV.1.c.iii) Evolution structurale <i>in-situ</i> à $T_d = 75^\circ\text{C}$ .....	163
<b>IV.1.d) Relation entre structure et orientation</b> .....	165
<b>Conclusions du chapitre</b> .....	169
<b>Références</b> .....	205



## IV.1.a) Etude des propriétés mécaniques

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés mécaniques du PLA initialement amorphe et à l'évolution structurale associée lorsque celui-ci est étiré à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse (*i.e.* 60°C). Comme il en a été discuté au chapitre III.1, le PLA utilisé dans cette étude a une cinétique de cristallisation thermique très lente, en particulier aux températures utilisées lors des essais mécaniques. Compte tenu que les expériences durent au maximum une dizaine de minutes, la cristallisation induite thermiquement est a priori inopérante.

Sur la figure IV.1.a sont rapportées les courbes contrainte-déformation nominales en fonction de la température d'étirage. Dans la plage 70°C-90°C, le matériau se comporte tout d'abord comme un caoutchouc puis présente un stade de durcissement. Ce phénomène de consolidation est commun aux polyesters initialement amorphes lorsqu'ils sont étirés au dessus de leur température de transition vitreuse. Il est généralement associé à un phénomène de cristallisation induite par étirage comme il en sera discuté dans la suite de ce chapitre.

La pente  $d\sigma/d\varepsilon$  du durcissement structural est également dépendante de la température de déformation : plus la température d'étirage est faible, plus le durcissement structural est marqué. De plus, la déformation nominale à partir de laquelle débute le stade de durcissement est d'environ 200% à une température d'étirage de 70°C, et de 300% pour les températures d'étirage de 80°C et 90°C. Ceci laisse penser que la cinétique du processus de structuration durant la déformation évolue avec la température. Pour  $T_{\text{étirage}} (T_d) = 100^\circ\text{C}$ , aucun durcissement ne se produit dans la gamme de déformation analysée. De plus, à cette température d'étirage, la déformation de l'échantillon n'est pas homogène comme l'ont déjà rapporté Mahendrasingam et al. lors de la déformation du PLA à une vitesse de  $4\text{s}^{-1}$  à cette même température. Il s'est avéré, grâce au suivi par diffraction des rayons X qu'aucune cristallisation induite n'avait lieu à 100°C.

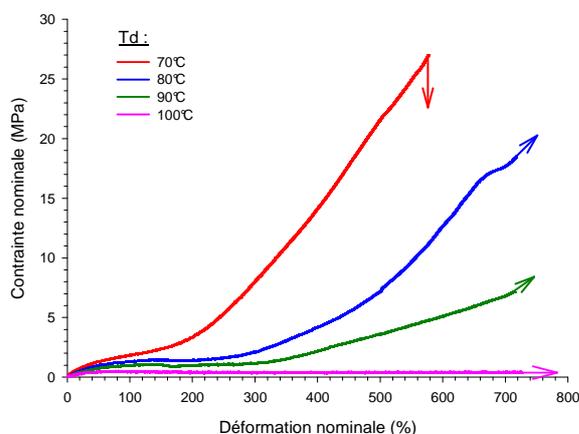


Fig IV.1.a : Courbes contrainte-déformation nominales obtenues lors de l'étirage du PLA à  $T > T_g$

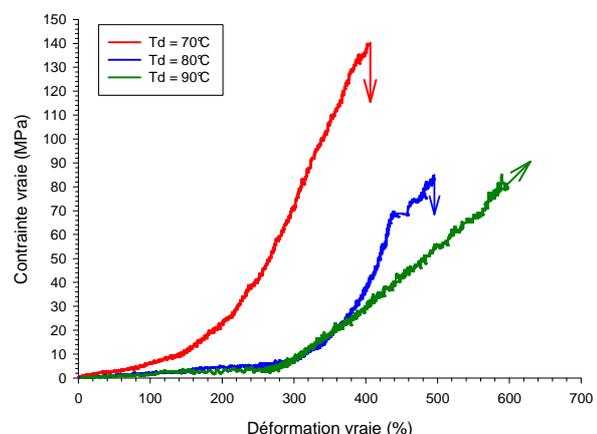
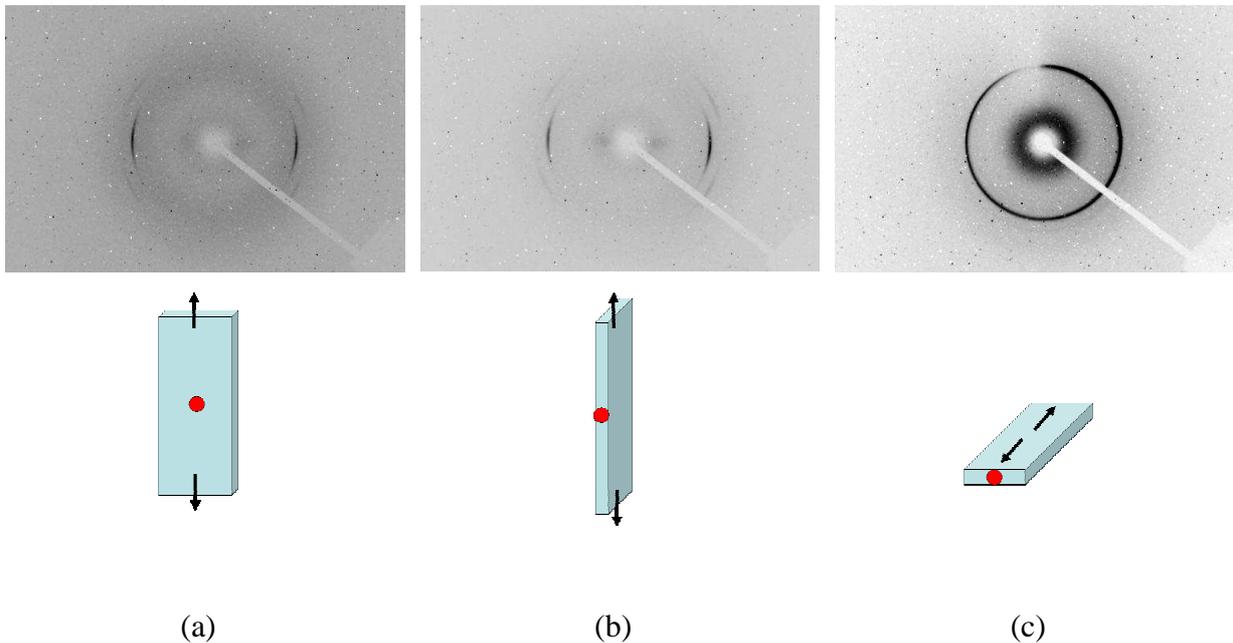


Fig.IV.1.b : Courbes contrainte-déformation vraies obtenues lors de l'étirage du PLA à  $T > T_g$

Afin d'obtenir une meilleure caractérisation du comportement mécanique du matériau, les courbes contrainte vraie – déformation vraie ont été déterminées à l'aide du système vidéotraction<sup>®</sup>. Les résultats, présentés sur la figure IV.I.b, confirment ceux obtenus précédemment, en particulier le durcissement débute à une déformation plus faible à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  qu'à  $T_d = 80^\circ\text{C}$  et  $T_d = 90^\circ\text{C}$ . Il ressort que la structuration induite par déformation, et à l'origine du durcissement, est plus précoce à  $70^\circ\text{C}$ .

#### **IV.1.b) Etude *ex-situ* de l'évolution structurale induite lors de la déformation**

Afin de mettre en relation les propriétés mécaniques avec la structuration du PLA, une étude par diffraction des rayons X *ex-situ* a été réalisée sur des échantillons préalablement déformés à une vitesse de  $0.04\text{ s}^{-1}$  puis trempés à température ambiante afin de figer la structure induite durant l'essai. Il a tout d'abord été vérifié que la structure induite lors de la déformation possédait une symétrie cylindrique selon l'axe de sollicitation comme l'illustre la figure IV.1.2 où sont représentés les clichés WAXS ainsi que profils d'intensités intégrées enregistrés selon la face, la tranche et également suivant la longueur d'un échantillon de PLA déformé à  $90^\circ\text{C}$  à un taux de déformation d'environ 450%.



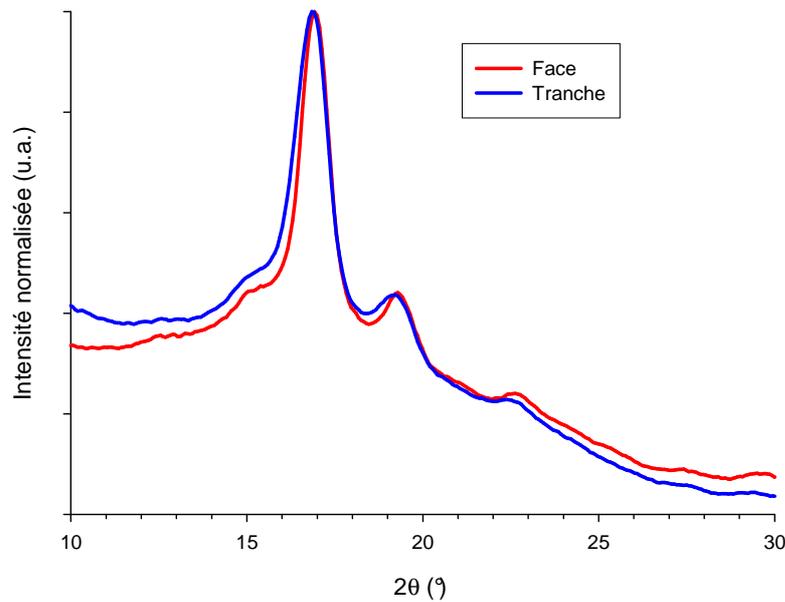


Fig IV.1.2 : Clichés WAXS et profils d'intensité intégrée correspondants pris selon (a) la face, (b) la tranche, et (c) la longueur d'un échantillon de PLA déformé

En effet, la superposition des profils d'intensité suivant la face et la tranche, ainsi que l'isotropie de l'anneau de diffraction observé suivant la longueur de l'échantillon, démontrent la symétrie de révolution. Par la suite, tous les clichés étudiés ont donc été pris suivant la face du matériau uniquement.

#### [IV.1.b.i\) Evolution structurale à Td = 70°C](#)

La figure IV.1.3 présente les clichés de diffraction obtenus pour différents taux de déformation. Les taux de déformations rapportés,  $\epsilon_i$ , sont des mesures locales réalisées *post-mortem* grâce à des marqueurs préalablement tracés sur les éprouvettes.

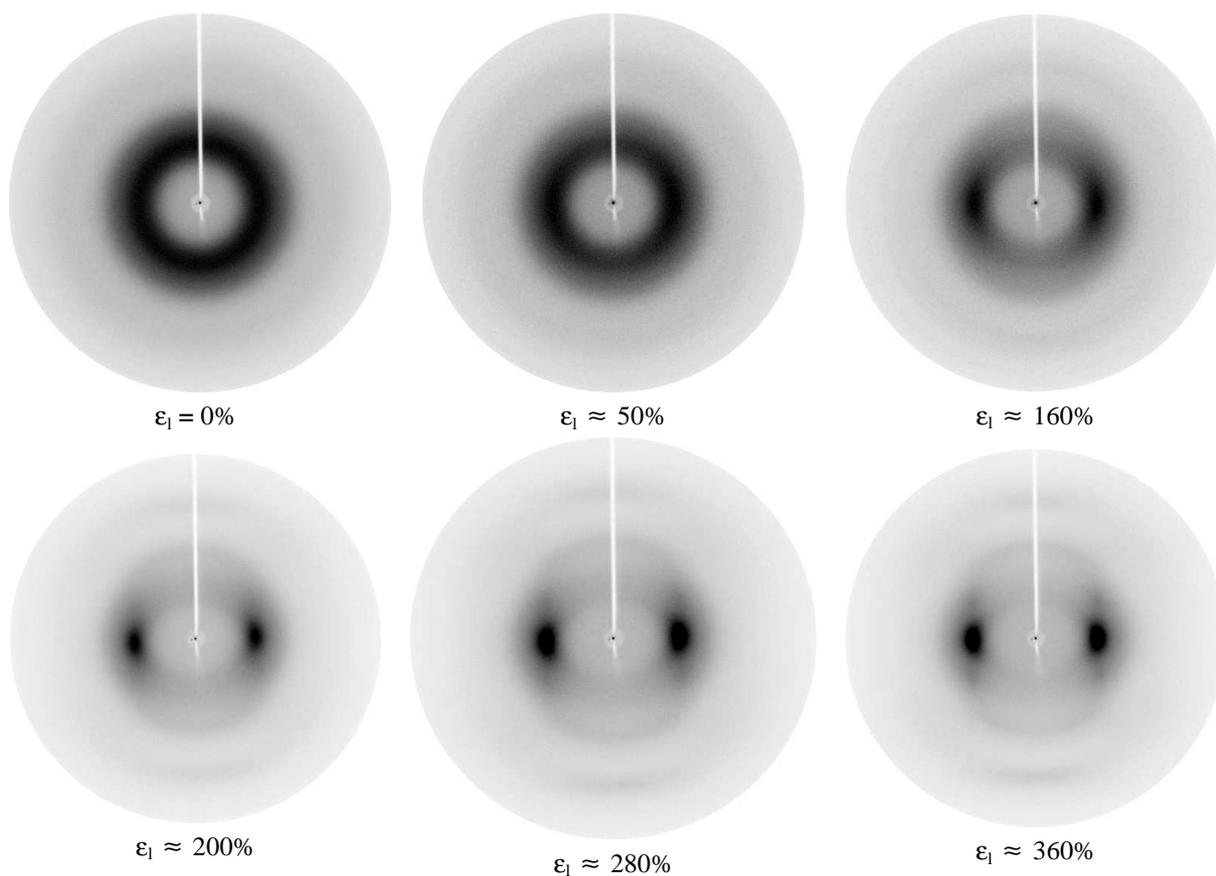


Fig IV.1.3 Clichés de diffractions d'échantillons déformés à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  à différents taux (l'axe de sollicitation est vertical)

Pour  $\varepsilon_1 < 50\%$  on n'observe pas de changements notables sur les clichés de diffraction excepté un renforcement équatorial du halo amorphe. Pour  $\varepsilon_1 > 50\%$ , les deux taches équatoriales se renforcent très nettement, accompagnées par deux arcs diffus de moindre intensité en position méridienne. Cette évolution des clichés de diffraction témoigne d'une évolution structurale du matériau, en l'absence de tout signe d'une cristallisation induite, bien que le durcissement structural soit clairement observé sur les courbes de traction.

La déconvolution du profil d'intensité obtenu pour un échantillon déformé de  $\varepsilon_1 \approx 300\%$ , présentée sur la figure IV.1.4, montre l'apparition d'un pic assez large à  $2\theta \approx 16.3^\circ$  à l'intérieur du halo amorphe, dont l'intensité augmente avec la déformation. Cette composante additionnelle est observée pour  $\varepsilon_1 > 130\%$ .

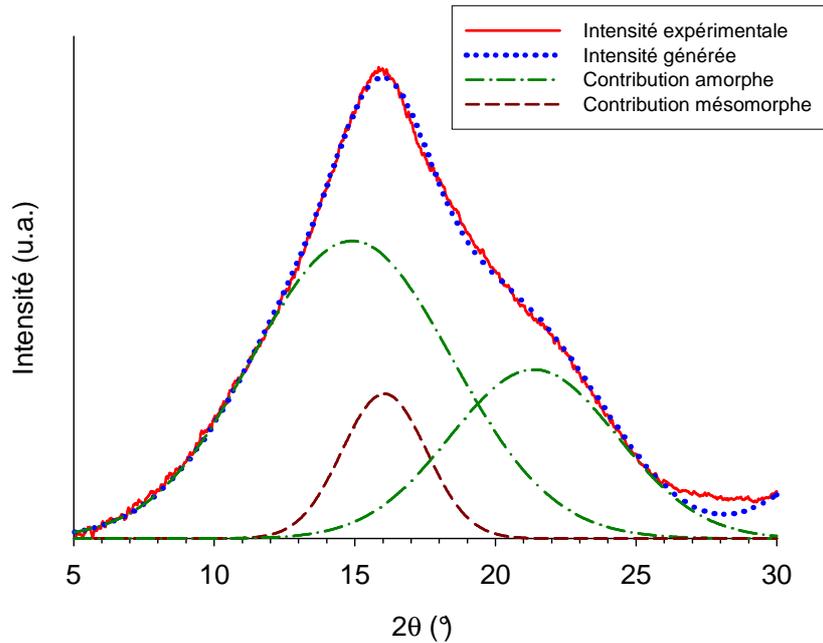


Fig IV.1.4 : Déconvolution du profil d'intensité d'un matériau étiré de 300% à 70°C

Cette raie supplémentaire présente une largeur à mi-hauteur d'environ  $3^\circ$ , c'est à dire environ trois fois moins que celle des pics de la phase amorphe (*i.e.*  $\approx 9^\circ$ ) mais néanmoins beaucoup plus élevée que celle d'une raie cristalline dont la largeur à mi-hauteur n'excède généralement pas  $1^\circ$ . D'autre part, la déconvolution de l'ensemble des profils présentant les deux taches diffuses au niveau de l'équateur révèle que la largeur à mi-hauteur et la position de cette composante supplémentaire est indépendante du taux de déformation. Etant donné que la largeur à mi-hauteur des raies est directement liée, au niveau structural, à la taille cohérente des domaines organisés des macromolécules, cette composante supplémentaire est donc représentative d'un nouvel état structural dont l'ordre est intermédiaire entre celui de l'amorphe et celui du cristal. Cet ordre intermédiaire semble correspondre à celui proposé par Mulligan et al [Mull1], qui ont suggéré la formation d'une phase mésomorphe au sein du matériau, comme cela a déjà été largement rapporté dans le cas du PET (cf chapitre I.6).

Ce terme de phase mésomorphe, largement débattu dans la littérature, mérite une réflexion particulière. En effet, certains auteurs définissent ce type de structure comme une phase amorphe orientée ou une phase nano-cristalline. Concernant le terme de phase amorphe orientée, deux arguments permettent d'affirmer qu'il n'est pas adapté dans le cas présent. D'une part, la taille moyenne des domaines cohérents associée aux pics de diffraction est d'environ  $30\text{\AA}$ , ce qui correspond à un arrangement de 5 à 6 chaînes macromoléculaires. Cette taille de domaine est bien supérieure à celle obtenue pour la phase amorphe ( $\sim 2$  chaînes) et montre donc que cette phase ne peut réellement pas être considérée comme un amorphe, même orienté, car, par définition, l'état amorphe ne présente pas d'ordre à longue distance. D'autre part, la superposition du profil d'intensité intégrée obtenu pour un amorphe isotrope et pour un amorphe orienté montre un recouvrement quasi-parfait, sans composante

supplémentaire, comme le montre la figure IV.1.5 dans le cas d'un échantillon de PLA amorphe déformé à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  de  $\epsilon_1 = 100\%$ .

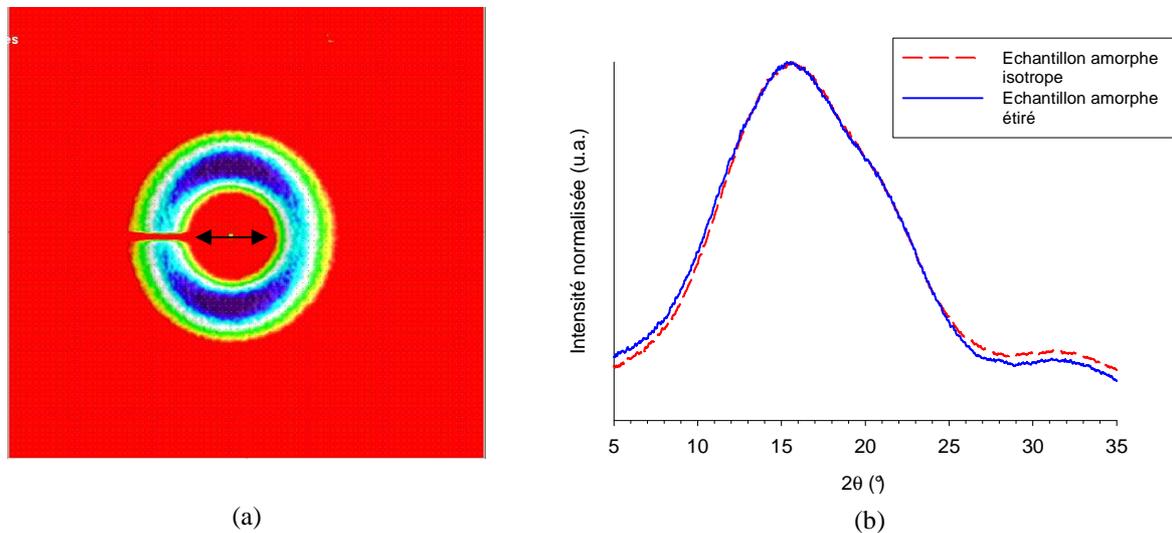


Fig IV.1.5 : (a) cliché de diffraction d'un échantillon de PLA déformé de 100% à  $70^\circ\text{C}$  et (b) comparaison du profil d'intensité résultant avec celui d'un PLA amorphe isotrope

Ces observations valident en quelque sorte l'attribution du pic supplémentaire à une phase mésomorphe.

Le fait d'obtenir le même profil d'intensité intégrée pour un amorphe isotrope que pour un amorphe orienté peut paraître surprenant car cela signifie que les distances inter-chaînes au sein de la phase amorphe ne sont pas affectées par l'orientation. Néanmoins, en procédant à des intégrations sectorielles, on remarque que le profil d'intensité varie en fonction de l'angle azimutal  $\varphi$  comme le montre la figure IV.1.6. Ainsi, bien que les distances inter-chaînes ne varient pas de façon globale avec l'orientation, leur répartition est bel et bien modifiée.

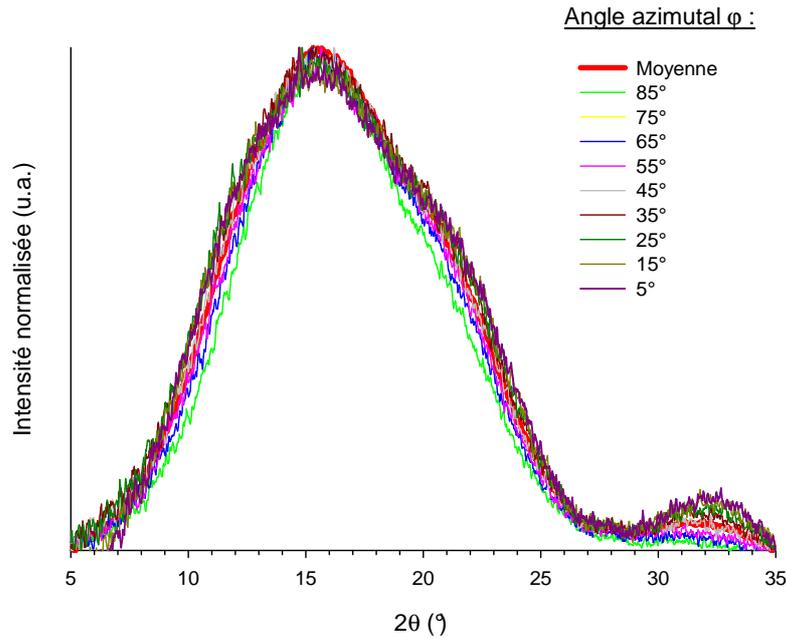


Fig IV.1.6 : Profils d'intensité selon différents angles azimutaux d'un PLA déformé de  $\epsilon_1 = 100\%$  à  $70^\circ\text{C}$

Le résultat présenté sur la figure IV.1.5.b montre qu'en moyenne les distances inter-chaînes dans un amorphe orienté sont les mêmes que celles dans un amorphe isotrope comme cela a déjà été observé sur des élastomères [Munch]. Cela justifie donc pleinement l'utilisation d'un profil type obtenu à partir du matériau isotrope pour décrire la contribution amorphe dans le cas d'échantillons étirés.

La contribution supplémentaire ne peut raisonnablement pas être attribuée non plus à des nano-cristaux car, dans ce cas de figure, des raies extra équatoriales même larges, devraient être observées.

L'ensemble de ces observations justifie donc le qualificatif de mésophase, ou phase mésomorphe dans notre cas de figure.

En utilisant la méthode de décomposition spatiale décrite dans le chapitre II, l'évolution du taux de phase mésomorphe en fonction de la déformation a été déterminée (Fig IV.1.7).

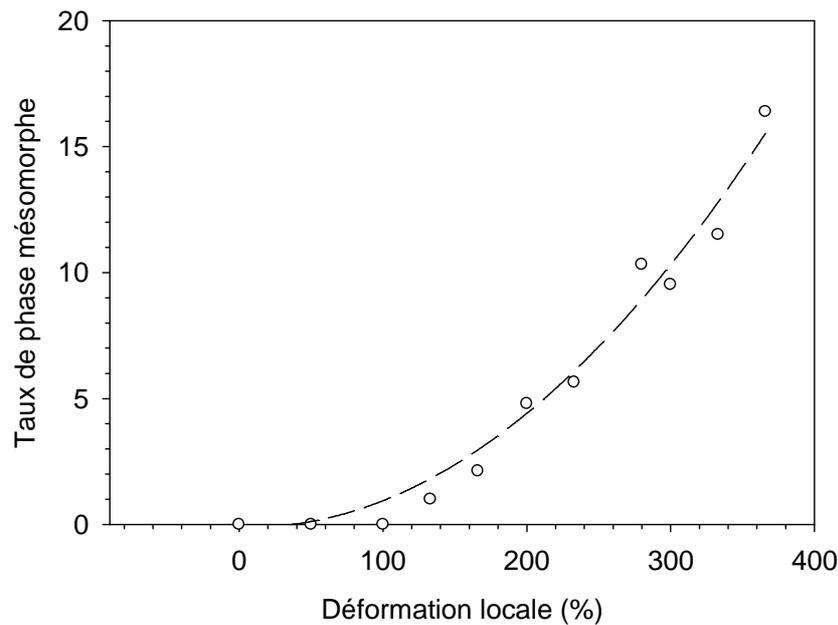


Fig IV.1.7 Evolution du taux de phase mésomorphe en fonction de la déformation locale

Le taux de phase mésomorphe, nul pour des déformations locales inférieures à environ 130%, augmente ensuite graduellement avec la déformation pour atteindre une valeur d'environ 20% avant la rupture de l'échantillon. Le taux de déformation critique à partir duquel une phase mésomorphe est induite (*i.e.*  $\epsilon_1 \approx 130\%$ ) correspond, à l'erreur de mesure expérimentale près, au taux de déformation vrai à partir duquel le durcissement structural est observé sur les courbes contrainte-déformation présentées précédemment. Cela confirme la corrélation entre le durcissement et la formation de la phase mésomorphe, et également, souligne le caractère cohésif de la phase mésomorphe comparé à celui de la phase amorphe.

Le même type d'étude a été mené sur des échantillons déformés à une température d'étirage de 75°C. Tout comme pour  $T_d = 70^\circ\text{C}$ , une phase mésomorphe est induite lors de la déformation et la cinétique de développement de cette phase est similaire à celle observée dans le cas précédent.

Afin de définir les propriétés thermiques de cette phase mésomorphe, les échantillons ont été analysés en DSC. La figure IV.1.8 présente les thermogrammes obtenus pour les échantillons déformés à 70°C à différents taux.

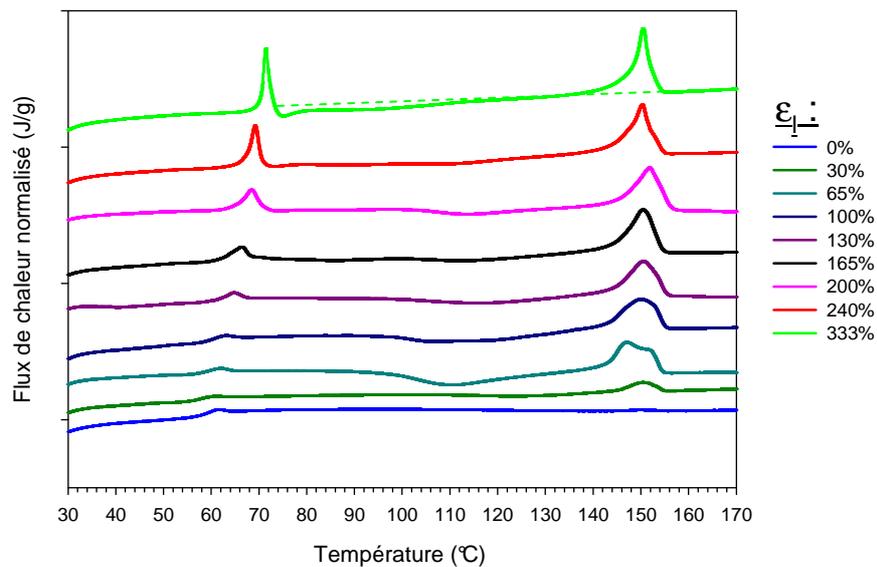


Fig IV.1.8 : Thermogrammes DSC d'échantillons déformés de différents taux à 70°C

Sur ces thermogrammes, deux types de comportements peuvent être mis en évidence suivant le taux de déformation de l'échantillon.

D'une part pour les échantillons déformés à un taux inférieur à 130%, c'est-à-dire purement amorphes, un saut de capacité calorifique caractéristique de la transition vitreuse du matériau est observé vers 60°C. La température de transition vitreuse augmente légèrement avec le taux d'étirage car, comme cela l'a déjà été montré pour d'autres matériaux [Katt1, Bass1], la déformation induit un alignement des chaînes macromoléculaires selon l'axe de sollicitation qui réduit les mobilités moléculaires. Sur ces thermogrammes, un large exotherme correspondant à une cristallisation froide du matériau apparaît au dessus de 110°C. L'amplitude de cette cristallisation froide augmente avec le taux de déformation. Ce phénomène trouve aussi son origine dans l'alignement des chaînes selon l'axe de sollicitation qui accélère la cinétique de cristallisation comme cela a déjà été démontré dans le cas du PET [Varm1]. La cristallisation froide se trouve aussi favorisée lors de la chauffe à des températures pour lesquelles elle n'aurait pas lieu à l'état isotrope. Enfin, on observe un endotherme vers 150°C caractéristique de la fusion des cristaux créés lors de la cristallisation froide. D'après les résultats précédemment obtenus lors de l'analyse de la cristallisation de notre matériau, cette température de fusion correspond à la fusion de cristaux de forme  $\alpha$ .

Pour les échantillons déformés à un taux supérieur à 130%, un changement significatif de l'allure des thermogrammes est observé. En effet le saut de capacité calorifique n'est plus clairement distinguable car un endotherme, dont l'intensité augmente avec le taux de déformation, apparaît sur la même plage de température. La présence de cet endotherme, bien que n'ayant jamais été discutée, apparaît également dans les études de Kokturk et al. [Kokt1] et Mulligan et al [Mull1]. De plus, pour des taux de déformation supérieurs à 200%, la cristallisation froide n'est plus clairement définie et s'étale tout au long de la chauffe. Ce

changement de comportement, en particulier l'apparition de l'endotherme au passage de la transition vitreuse, n'est observée que dans le cas d'échantillons à l'état mésomorphe.

Afin de valider la mesure des taux de phases faite à partir des clichés WAXS, ces derniers ont été mesurés à partir des thermogrammes DSC et, de manière surprenante, il est apparu que le taux de cristallinité initial des échantillons déformés à un taux supérieur à 200%, calculé à partir des thermogrammes DSC (bilan énergétique fusion – cristallisation froide), était non nul ce qui est contraire à l'analyse faite en diffraction. En effet, le calcul indique que les échantillons déformés à un taux supérieur à 200% sont initialement semi-cristallins ce qui est contraire aux observations WAXS précédentes.

Cette apparente contradiction est liée à la complexité des thermogrammes au passage de la transition vitreuse, comme l'illustre un exemple rapporté sur la figure IV.1.9.

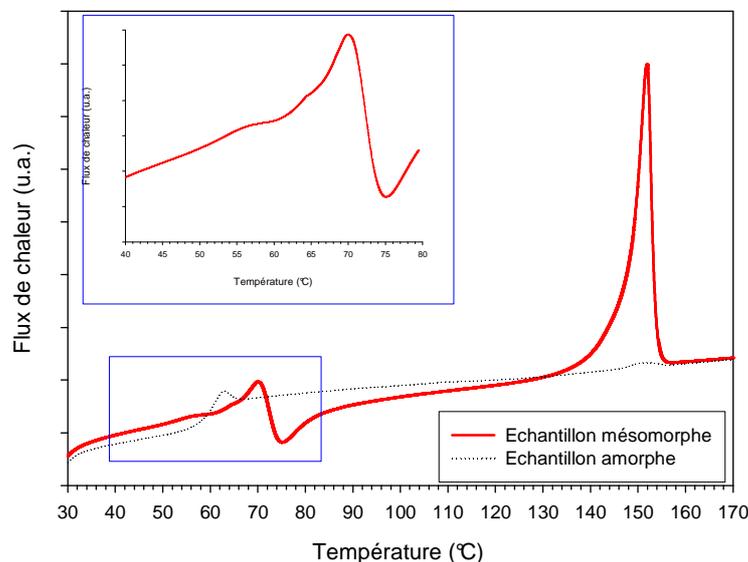
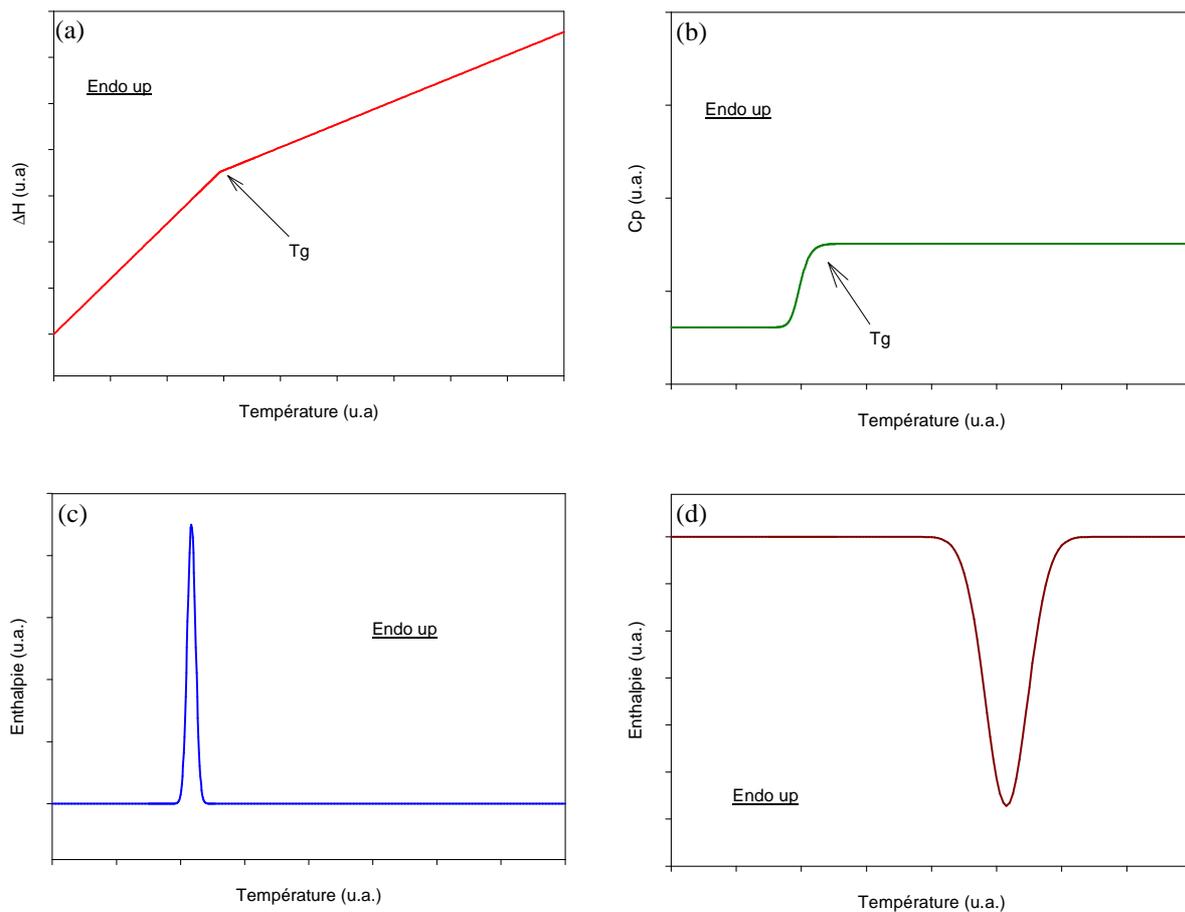


Fig IV.1.9 : Thermogramme DSC d'un échantillon de PLA déformé à 70°C d'un taux de 230%

Afin d'extraire des informations de ces thermogrammes complexes obtenus expérimentalement, des thermogrammes DSC théoriques ont été construits.

Pour reconstituer ces thermogrammes « modèles », les différents évènements se produisant durant la chauffe identifiés précédemment ont été modélisés par :

- deux droites de pentes différentes pour l'évolution du  $C_p$  du matériau (Fig IV.1.10.a) : le premier segment correspond à l'évolution du  $C_p$  du matériau vitreux et le second segment correspond à l'évolution du  $C_p$  du matériau caoutchoutique.
- une sigmoïde pour la cinétique de la transition vitreuse (Fig IV.1.10.b).
- deux fonctions gaussiennes pour l'endotherme au passage de  $T_g$  et l'exotherme correspondant à la cristallisation froide (Fig IV.1.10.c et IV.1.10.d respectivement).



**Fig IV.1.10 : Représentations schématiques des différentes transitions mises en jeu dans un thermogramme DSC lors de la chauffe d'un échantillon de PLA**

En convoluant et en ajustant ces éléments, il a été possible de reproduire l'allure complexe des thermogrammes observés comme l'illustre la figure IV.1.11 qui montre un bon accord entre les allures du thermogramme théorique et du thermogramme obtenu expérimentalement. Cette démarche a permis d'exploiter ces résultats de manière uniquement qualitative, la quantification des différents évènements s'avérant impossible du fait de la simplicité de la modélisation. En effet, la modélisation des évènements endo et exothermiques par des fonctions gaussiennes ne correspond pas aux évènements réels qui obéissent à des lois beaucoup plus complexes.

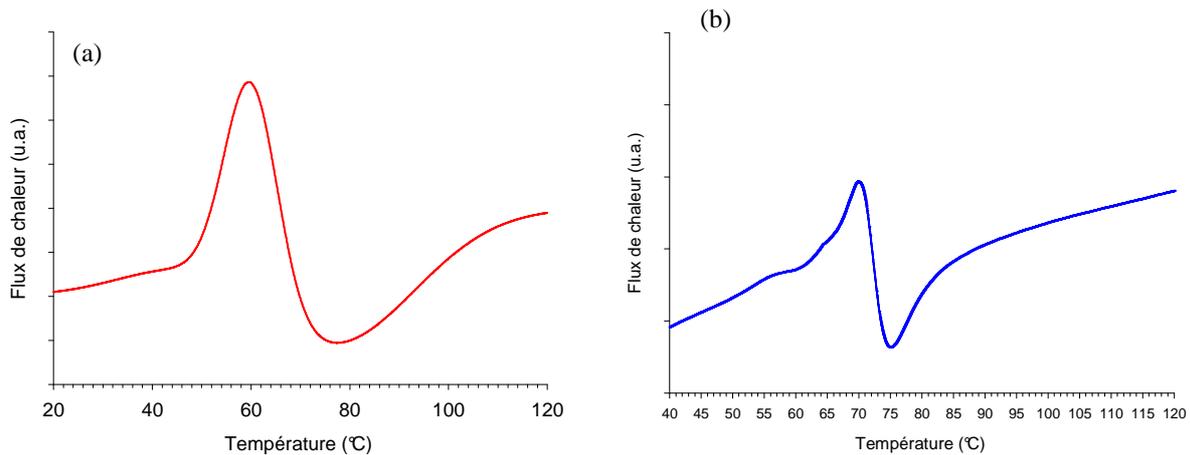


Fig IV.1.11 : Comparaison entre un thermogramme DSC (a) modélisé et (b) expérimental

Néanmoins, la modélisation des thermogrammes met en évidence un point important : la cristallisation froide et l'endotherme observés au passage de la transition vitreuse se produisent sur une gamme de température commune engendrant les formes complexes observées. Il en résulte que ces deux événements se compensent partiellement du point de vue enthalpique. Ainsi, le taux de cristallinité initial du matériau calculé à l'aide des mesures enthalpiques est biaisé, il est de fait surestimé. Il n'est donc pas possible de mesurer correctement le taux de cristallinité initial de l'échantillon à partir des thermogrammes obtenus en DSC pour des échantillons étirés dont le thermogramme présente un endotherme au passage de la transition vitreuse.

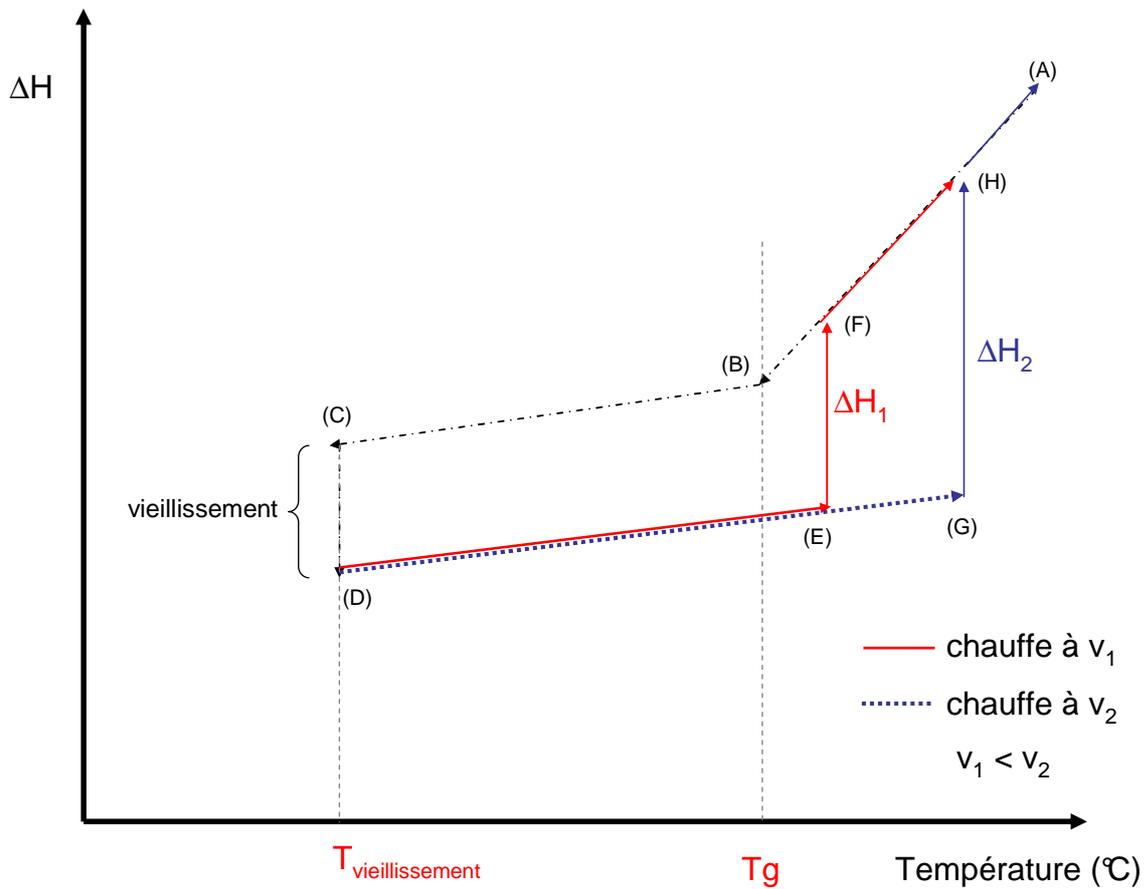
Ce résultat permet d'expliquer des contradictions relevées dans l'étude de Kokturk et al. qui rapportent une augmentation du taux de cristallinité mesuré par DSC avec le taux de déformation alors que les clichés de diffraction associés montrent parallèlement une déstructuration du matériau.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'origine et à la signification de l'endotherme observé lors de la chauffe des échantillons déformés à  $\epsilon_1 > 130\%$  afin de voir s'il existe un lien entre cet endotherme et le caractère mésomorphe du matériau. La présence d'un endotherme immédiatement après la transition vitreuse, lors de la chauffe du PLA étiré, a déjà été observée par d'autres auteurs et est attribuée à la relaxation moléculaire des chaînes amorphes orientées [Sola1, Plut1, Ocon1]. Cette affirmation peut-être justifiée par l'augmentation de l'entropie, *i.e.* du désordre, induite lors de la chauffe du matériau étiré. Cependant, de manière surprenante, cet endotherme n'est jamais observé pour d'autres matériaux polymères, même étirés à des températures inférieures ou proches de  $T_g$  [Barto1, Lin1, Kont1]. Par ailleurs, dans leurs travaux, Sun et al [Sun1] ainsi que David et al. [Davi1] ont constaté que la rétraction de systèmes polymères orientés induisait un exotherme au passage de la transition vitreuse et non pas un endotherme. Il semble donc que les observations faites dans le cas du PLA soient en contradiction avec celles faites pour d'autres polymères.

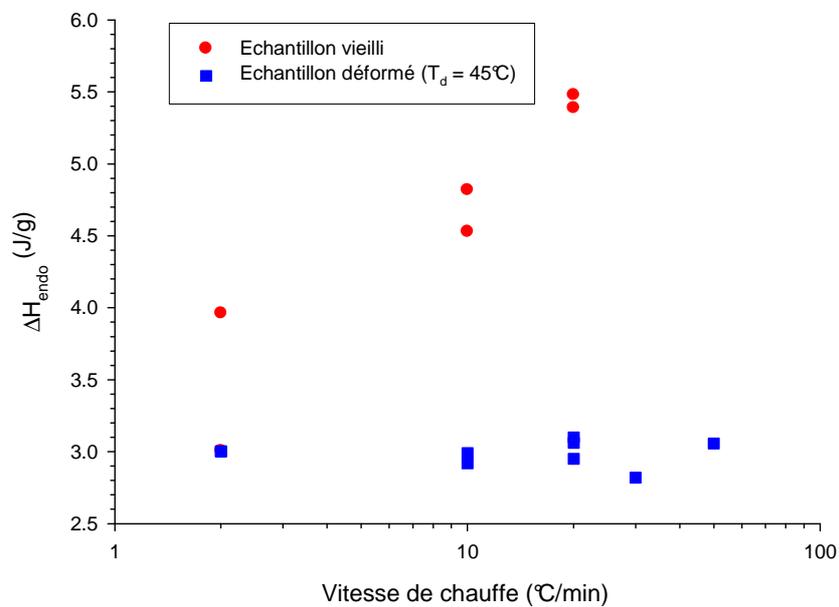
Nous avons cherché à déterminer quelle était l'origine de l'endotherme pour ce matériau. Pour cela, nous avons tout d'abord étudié l'influence de la vitesse de chauffe sur l'aire de cet

endotherme, car, dans le cas où celle-ci serait uniquement liée à de la relaxation moléculaire son aire devrait être fonction de la vitesse de chauffe. L'échantillon choisi pour cette analyse est un PLA déformé à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  d'un taux de 160% car, pour ce taux de déformation, l'endotherme et la cristallisation froide sont distincts permettant ainsi d'obtenir une valeur précise de l'aire de l'endotherme.

De plus, afin d'avoir un élément de comparaison, un PLA vieilli a été analysé dans les mêmes conditions car, dans le cas d'un matériau vieilli, l'endotherme observé au passage de la transition vitreuse correspond uniquement à de la relaxation moléculaire, et son aire dépend directement de la vitesse de chauffe. En effet, comme l'illustre le schéma présenté sur la figure IV.1.12.a, un polymère amorphe refroidi depuis l'état caoutchoutique jusqu'à l'état vitreux (chemin ABC) évolue vers un état d'équilibre plus stable (chemin CD) : c'est le phénomène de vieillissement physique détaillé dans le chapitre I.8. Si le matériau est ensuite chauffé depuis cet « état vieilli » à une vitesse de chauffe  $v_1$ , il va, lorsqu'il atteint la température  $T_1$ , rattraper la courbe d'équilibre du liquide (chemin DEF) : c'est le phénomène de recouvrance enthalpique qui se manifeste sur la courbe DSC par l'apparition d'un endotherme d'aire  $\Delta H_1$ . De plus la température de transition vitreuse est fonction de la vitesse de chauffe [Pere1],  $T_g$  augmentant avec la vitesse de chauffe. Ainsi, si le même matériau est chauffé à une vitesse  $v_2$ , supérieure à  $v_1$ , alors, comme l'illustre le schéma, la température  $T_2$  à laquelle le matériau évolue vers la courbe d'équilibre du liquide (chemin DGH) sera supérieure à  $T_1$  et donc par conséquent, l'enthalpie de recouvrance  $\Delta H_2$  sera supérieure à  $\Delta H_1$ . Il apparaît donc que plus la vitesse de chauffe est élevée, plus l'aire de l'endotherme observée au passage de  $T_g$ , témoignage de la recouvrance enthalpique, est élevée.



(a)



(b)

Fig IV.1.12 : (a) schéma illustrant l'évolution de l'aire de l'endotherme au passage de  $T_g$  en fonction de la vitesse de chauffe et (b) évolution de l'aire de l'endotherme en fonction de la vitesse de chauffe pour un échantillon de PLA vieilli et un échantillon de PLA déformé à  $70^{\circ}\text{C}$  de 160%

Les résultats, rapportés sur la figure IV.12.b, montrent que pour l'échantillon vieilli l'aire de l'endotherme varie avec la vitesse de chauffe à savoir que l'aire sous le pic augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Au contraire, pour l'échantillon déformé à 70°C, l'aire de l'endotherme est indépendante de la vitesse d'analyse. Dans le cas de l'échantillon déformé cela indique, d'une part que cet endotherme n'est pas lié à un phénomène de relaxation moléculaire, et d'autre part, qu'il correspond à une transition du 1<sup>er</sup> ordre. Etant donné que les échantillons qui présentent cet endotherme lors de la chauffe sont initialement mésomorphes, on peut donc supposer que cet endotherme correspond à la « fusion » de cette phase lors de la chauffe.

Néanmoins, l'observation des échantillons une fois chauffés à une température supérieure à celle de l'endotherme montre que ceux-ci ont rétracté, et il est donc légitime de se demander si ce phénomène n'est pas à l'origine de l'endotherme observé. Pour analyser ce point, un échantillon placé dans la capsule de manière à être libre de se rétracter et d'autre part un échantillon mis en place dans la capsule de manière à rester contraint et donc incapable de rétracter, ont été analysés en DSC. Afin de ne pas biaiser les résultats obtenus, les échantillons analysés selon chaque méthode ont été prélevés sur la même éprouvette.

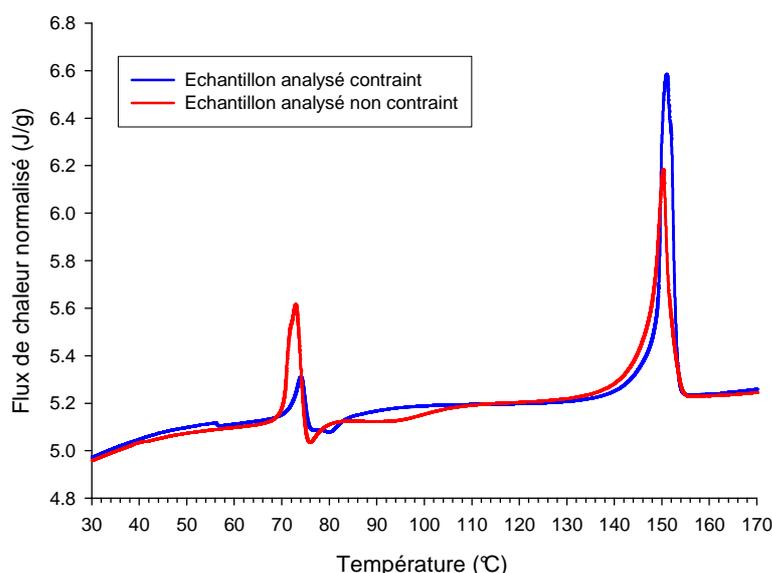


Fig IV.1.13 : Thermogrammes DSC d'un échantillon déformé à 70°C d'un taux de 365% analysé contraint et non contraint

Les thermogrammes obtenus (Fig IV.1.13) montrent que l'échantillon chauffé contraint tout comme celui chauffé non contraint présentent un endotherme au passage de la transition vitreuse montrant que la rétraction n'est pas la cause de l'endotherme observé. Néanmoins l'allure des thermogrammes est différente, en particulier, l'aire de l'endotherme pour l'échantillon chauffé contraint est inférieure à celle de l'échantillon chauffé non contraint ; mais comme il en a été discuté précédemment, la convolution de différents

événements dans cette gamme de température empêche de tirer des conclusions sur une éventuelle variation de l'aire de l'endotherme.

L'évolution structurale du matériau lors de la chauffe a ensuite été analysée par WAXS. Cette analyse a été effectuée pour les deux types de thermogrammes rencontrés : ceux pour lesquels l'endotherme et la cristallisation froide sont distincts et ceux pour lesquels la cristallisation froide se produit juste après l'endotherme. Les échantillons ont été chauffés jusqu'à la température T dans la DSC puis trempés par refroidissement à l'air afin de figer la structure avant d'être analysés en diffraction des rayons X.

Les résultats obtenus dans le cas où l'endotherme et la cristallisation froide sont distincts sont rapportés sur la figure IV.1.14 où figurent le thermogramme obtenu ainsi que les clichés de diffraction obtenus aux températures indiquées par les flèches.

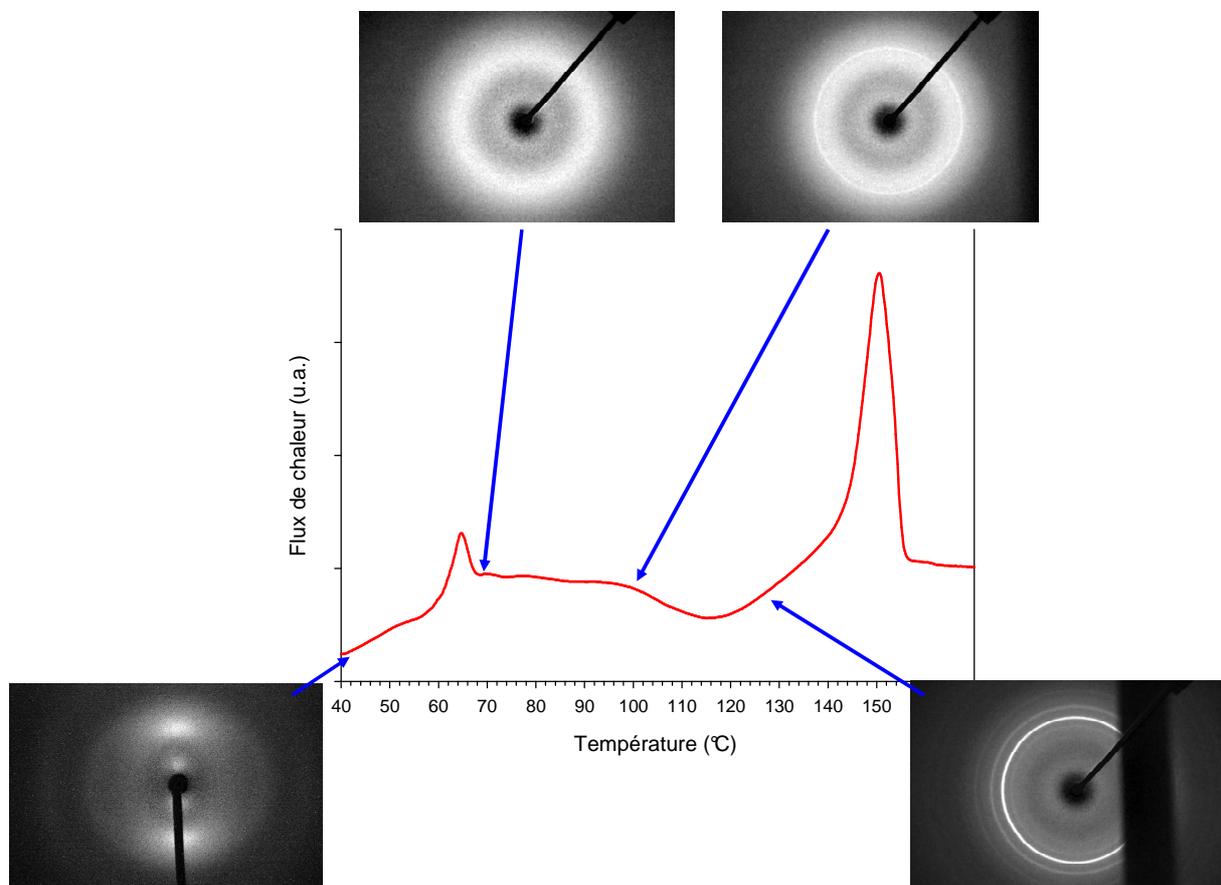


Fig IV.1.14 : Thermogramme DSC d'un échantillon déformé à 70°C d'un taux de 200% et clichés WAXS pris à différentes températures durant la chauffe

Le cliché obtenu à température ambiante montre que l'échantillon est initialement mésomorphe orienté. Le second cliché obtenu pour l'échantillon chauffé à  $T = 70^{\circ}\text{C}$ , c'est-à-dire juste après l'endotherme, présente quant à lui un halo diffus parfaitement uniforme, caractéristique d'un matériau amorphe isotrope. Durant la chauffe, l'orientation induite lors de la déformation a donc été relaxée et la phase mésomorphe a « fondu ». Le caractère amorphe a par ailleurs été vérifié par le fait que la hauteur du saut de capacité calorifique mesurée par DSC modulée pour un échantillon étiré à  $T_d = 70^{\circ}\text{C}$  de  $\epsilon_1 \approx 200\%$ , est le même que celui

d'un échantillon initialement purement amorphe. La diffraction montre également que l'exotherme observé correspond bien à une cristallisation de l'échantillon comme en témoigne la présence d'anneaux de diffraction à  $T = 130^{\circ}\text{C}$ , et que cette dernière est isotrope. Cette cristallisation froide à l'état amorphe isotrope, et l'absence de phase mésomorphe, montrent que des germes créés lors de la déformation ont été conservés. En effet, on n'observe pas de cristallisation froide sur l'échantillon initial isotrope.

Le second cas analysé est celui où la cristallisation froide se produit juste après, voire pendant l'endotherme, *i.e.* pour des taux de déformation supérieurs à 200%. Les résultats obtenus en utilisant la même démarche que précédemment sont rapportés sur la figure IV.1.15

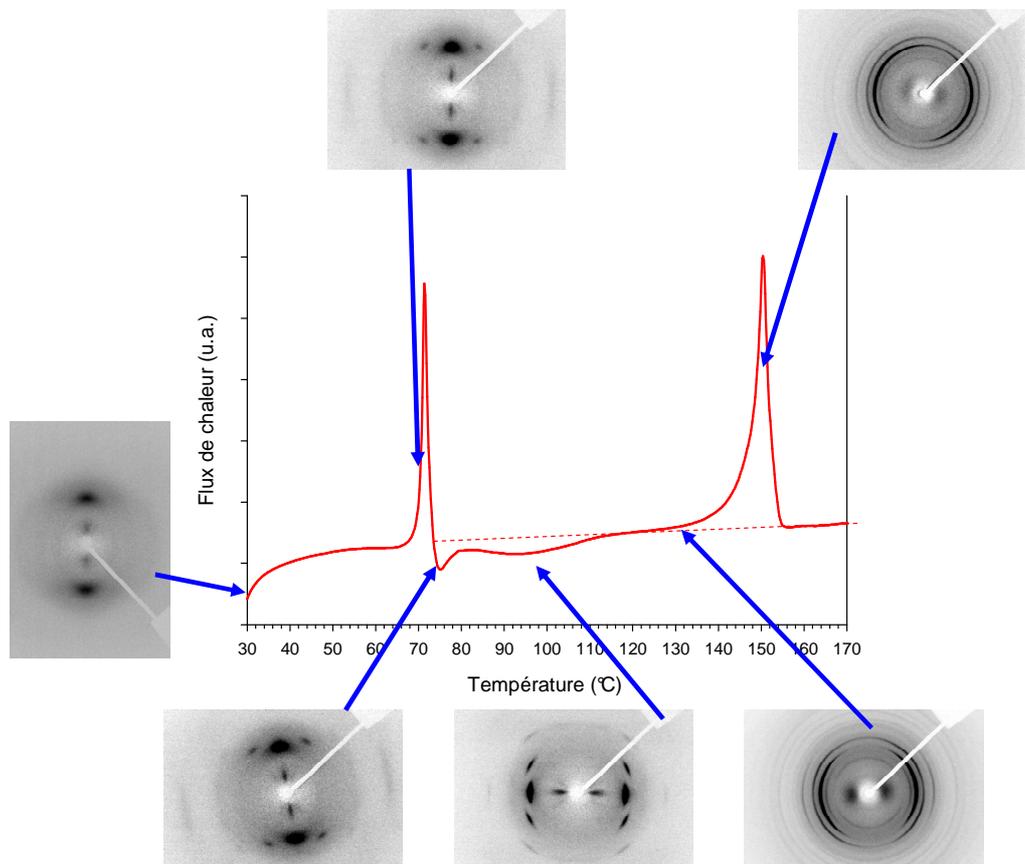


Fig IV.1.15 : Thermogramme DSC d'un échantillon déformé à 70°C d'un taux de 200% et clichés WAXS pris à différentes températures durant la chauffe

La structure obtenue dans ce cas, après le passage de l'endotherme, n'est pas celle d'un amorphe isotrope. A  $T = 80^{\circ}\text{C}$ , on observe toujours la présence des taches de diffraction diffuses caractéristiques de la phase mésomorphe et l'apparition de taches de diffraction extra-équatoriales montrant un début de cristallisation de manière texturée. Cette cristallisation peut se produire à partir de germes créés lors de l'étirage et/ou à partir de la phase mésomorphe orientée qui peut potentiellement être un état transitoire avant l'état cristallin, comme cela a été montré dans le cas du PET [Mahe2].

La texture indique également que dans ce cas, lors de la chauffe, l'échantillon n'a pas ou n'a que partiellement rétracté contrairement à ce qui est observé pour des échantillons faiblement

déformés. Cette absence totale ou partielle de rétraction peut être attribuée à la cristallisation qui se produit durant la chauffe qui crée des nœuds de réticulation physiques qui figent la structure du matériau et empêchent ainsi la rétraction. L'intensification de ces taches de diffraction avec l'augmentation de la température montre que le taux de cristallinité augmente durant la chauffe. Toutefois on peut constater que l'orientation du matériau diminue avec l'augmentation de la température comme le montre le cliché de diffraction obtenu à 140°C. Cette isotropisation progressive suggère que, dans ce cas, la relaxation des chaînes, et donc leur désorientation, se fait progressivement durant la chauffe et non pas au passage de l'endotherme comme dans le cas des échantillons faiblement étirés. Concernant la phase mésomorphe, on observe que celle-ci est encore en grande partie présente après la transition vitreuse comme en témoigne la présence des taches de diffraction diffuses sur l'équateur. D'autre part, le taux de phase mésomorphe diminue graduellement avec l'augmentation de la température (disparition des taches diffuses).

L'augmentation du taux de cristallinité parallèlement à la diminution du taux de phase mésomorphe semblerait donc confirmer que la phase mésomorphe est précurseur de la cristallisation, comme dans le cas du PET. Afin de quantifier ces évolutions, les spectres de diffraction obtenus à partir des clichés précédents ont été déconvolués afin de déterminer quantitativement l'évolution des différentes phases lors de la chauffe. Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure IV.1.16

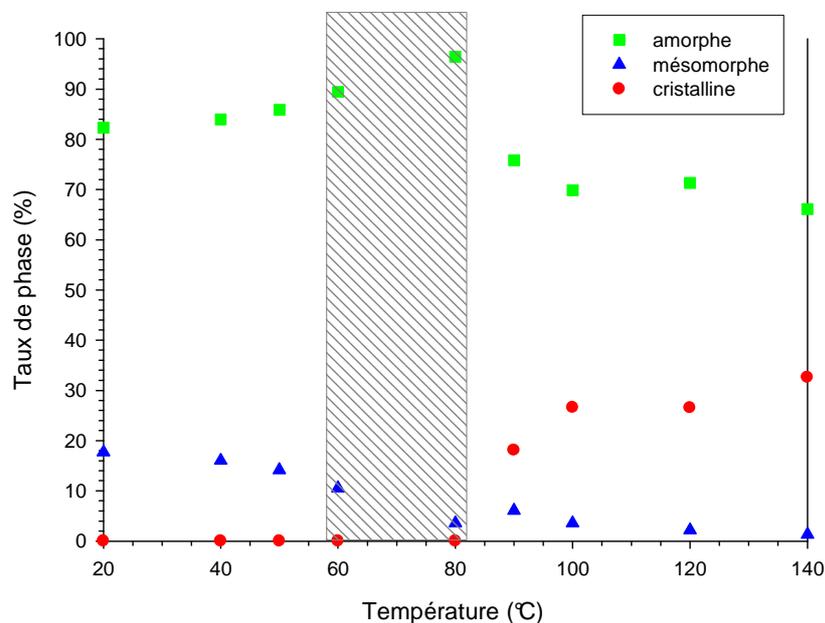


Fig IV.1.16 : Evolution des taux de phases lors de la chauffe d'un échantillon déformé à 70°C de 360% (la zone rayée correspond à la plage de température où l'on observe un endotherme)

Le taux de phase mésomorphe, quasiment constant jusqu'à 70°C, diminue progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à être nul à une température de 140°C, ce qui est cohérent avec l'observation précédente des clichés de diffraction. Le taux de

phase cristalline est quant à lui, nul jusqu'à 80°C puis augmente drastiquement jusqu'à atteindre une valeur de 30% à 140°C c'est-à-dire juste avant la température de fusion. La comparaison de l'évolution des taux de phase mésomorphe et cristalline avec la température semble confirmer les résultats concernant le rôle de la phase mésomorphe obtenus dans le cas du PET qui montrent que la phase cristalline est formée à partir de la phase mésomorphe. En effet, tout comme pour le PET, les taux de phases amorphe et mésomorphe évoluent de manière inverse durant la chauffe de l'échantillon. Néanmoins, aucune conclusion ne peut être tirée car on ne peut pas affirmer de manière catégorique que la cristallisation et la fusion de la phase amorphe ne sont pas totalement indépendantes.

L'endotherme observé sur les thermogrammes DSC semble donc correspondre à la « fusion » de la phase mésomorphe, malgré certaines contradictions apparentes. En effet, la quantification des différentes phases effectuée précédemment montre que, dans le cas d'échantillons peu déformés, on n'observe plus de phase mésomorphe après le passage de l'endotherme et donc qu'il s'agit d'une « fusion » totale alors que pour des échantillons ayant un taux de déformation plus élevé ce taux de mésophase n'est pas nul après le passage endotherme, suggérant une « fusion » partielle.

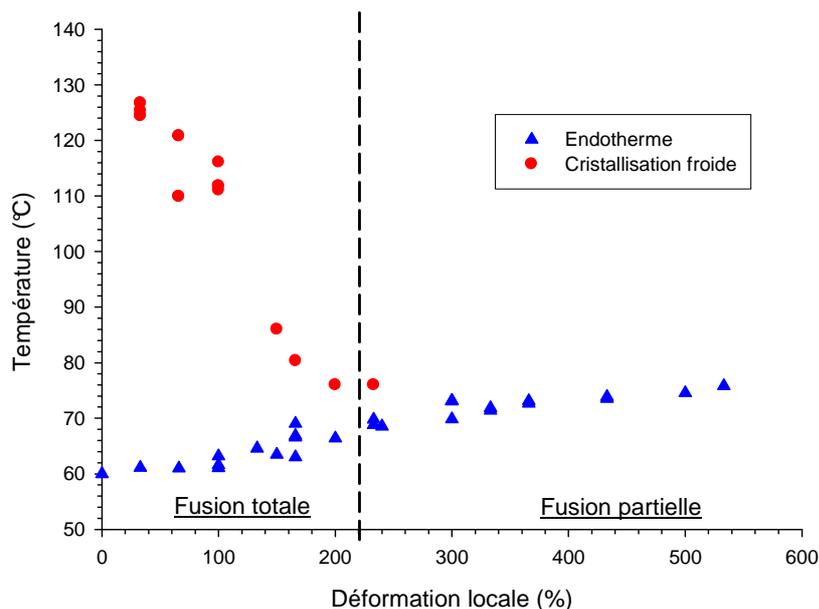


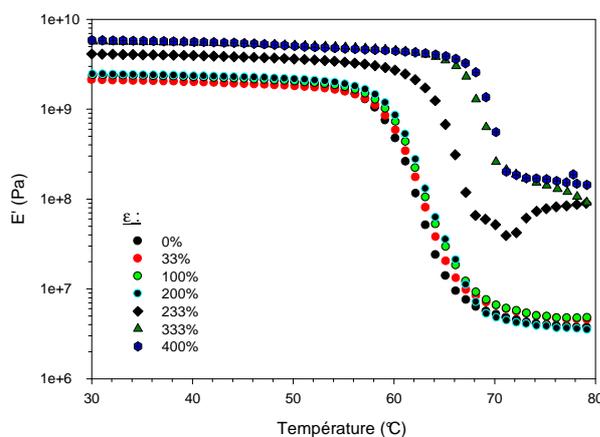
Fig IV.1.17 : Evolution des températures de cristallisation froide et de la température au maximum de l'endotherme en fonction de la déformation locale pour une température de déformation de 70°C

Cette dualité de comportement semble liée au fait que la cristallisation froide et la fusion de la phase mésomorphe se produisent ou pas sur la même gamme de température. En effet, la figure IV.1.17 montre que lorsque ces deux évènements sont clairement distincts, on n'observe plus de phase mésomorphe après l'endotherme alors que celle-ci est encore partiellement présente si ces deux évènements sont superposés.

Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que pour les petites déformations, la phase mésomorphe induite est instable ; au passage de la  $T_g$  il y a donc relaxation des chaînes amorphes induisant un décalage vers les hautes températures de la cristallisation froide. Néanmoins, une très petite fraction de phase mésomorphe stable doit être présente ce qui permet au matériau étiré de mieux cristalliser que son homologue totalement isotrope. A l'inverse, pour les taux de déformations plus importants, la phase mésomorphe induite est stable ce qui empêche la relaxation des chaînes amorphes au passage de la  $T_g$ , favorisant ainsi la cristallisation froide qui se fait à partir des germes que constitue la phase mésomorphe. L'orientation est donc une condition nécessaire à l'existence de la phase mésomorphe. En effet, si la cristallisation froide se produit assez tôt pour garder l'orientation du système le domaine de stabilité de la phase mésomorphe est étendu, alors que, dans le cas où l'échantillon, à cause de la force de rappel entropique, se rétracte et redevient isotrope, cette phase mésomorphe est déstructurée.

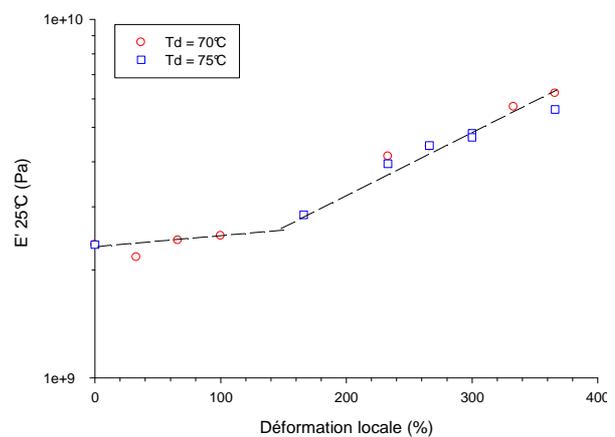
L'ensemble de ces résultats témoigne de l'aspect complexe de la stabilité de cette phase mésomorphe. En effet, bien qu'étant cohésive comme en témoigne le durcissement observé sur les courbes contrainte - déformation, cette phase a un domaine de stabilité réduit dans le cas où le matériau est libre de se rétracter alors que ce domaine de stabilité est très large dans le cas où le matériau reste texturé (*i.e.* quand la cristallisation froide a figé la texture). Cette phase métastable n'existe donc, comme dans le cas du PET, qu'à l'état orienté et semble impossible à obtenir par des traitements thermiques contrairement à l'EVOH [Pene1].

Afin de mieux caractériser cette phase mésomorphe, ses propriétés viscoélastiques ont été analysées sur des échantillons déformés à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  et  $T_d = 75^\circ\text{C}$ . L'évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température pour des échantillons déformés à  $70^\circ\text{C}$  est rapportée sur la figure IV.1.18.a.



(a)

Fig IV.1.18.a : Evolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température pour des échantillons déformés à  $70^\circ\text{C}$



(b)

Fig IV.1.18 .b : Evolution du module de conservation  $E'$  à  $25^\circ\text{C}$  en fonction du taux de déformation locale pour des échantillons déformés à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  &  $T_d = 75^\circ\text{C}$

La température à laquelle on observe une chute du module de conservation, caractéristique de la relaxation principale  $\alpha$ , est quasiment constante pour les échantillons déformés à des taux  $\epsilon_1 < 160\%$  alors que celle-ci augmente fortement avec le taux de déformation lorsque  $\epsilon_1 > 160\%$ . Lorsque l'échantillon est purement amorphe, l'évolution de  $E'$  avec la température est quasiment la même quel que soit le taux de déformation bien que pour ces taux de déformation la phase amorphe soit orientée (cf fig IV.3.b). Au contraire, pour des échantillons ayant un taux de phase mésomorphe non nul (*i.e.* pour  $\epsilon_1 \geq 160\%$ ), la température de relaxation principale augmente avec le taux de phase mésomorphe. Sur la figure IV.1.18.b, où sont rapportés les modules  $E'$  à 25°C en fonction du taux de déformation pour des températures d'étirages de 70°C et 75°C, on peut constater que le module  $E'$  est quasi-constant aux faibles taux d'étirage pour lesquels le matériau demeure amorphe alors que  $E'$  augmente avec le taux de déformation lorsque le matériau est mésomorphe aux grandes déformations.

Ces résultats montrent donc que la phase mésomorphe contraint et gêne les mobilités moléculaires de la phase amorphe alors que l'orientation des chaînes induite par la déformation ne semble pas affecter significativement ces mobilités. D'autre part, il apparaît clairement que la phase mésomorphe rigidifie le matériau, soulignant une nouvelle fois caractère cohésif de cette phase.

En résumé, il a donc été montré que lors de l'étirage d'un échantillon initialement amorphe à 70°C et 75°C une phase mésomorphe est induite pour des taux de déformation locaux supérieurs à 130% et que le taux de phase mésomorphe augmente graduellement avec l'augmentation du taux de déformation. Il a également été montré qu'une corrélation existait entre le durcissement observé et la transition ordre-désordre induite. En particulier, le durcissement prononcé témoigne du caractère cohésif de cette phase mésomorphe.

L'analyse des propriétés thermiques de ces échantillons a révélé la présence d'un endotherme au passage de la transition vitreuse qui a été attribué à la fusion totale ou partielle de la phase mésomorphe. Cependant, le rôle de cette phase mésomorphe n'a pas pu être défini avec certitude même s'il semble que, comme dans le cas du PET, cette dernière pourrait jouer un rôle précurseur à la cristallisation. Finalement, nous avons montré que la phase mésomorphe influençait fortement les propriétés viscoélastiques du PLA, en particulier, le caractère cohésif de cette phase entraîne la rigidification du matériau.

#### **IV.1.b.ii) Evolution structurale à $T_d = 80^\circ\text{C}$**

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution structurale induite lors de la déformation du PLA à une température de 80°C à une vitesse de déformation initiale de  $0.04 \text{ s}^{-1}$ . A cette température, un durcissement structural est également observé pour  $\epsilon_1 \geq 250\%$  (cf fig IV.1). Afin d'établir le lien entre l'évolution structurale du matériau et le durcissement, des échantillons déformés à 80°C à différents taux ont été analysés de la même manière que précédemment. Les clichés obtenus sont rapportés sur la figure IV.1.19.

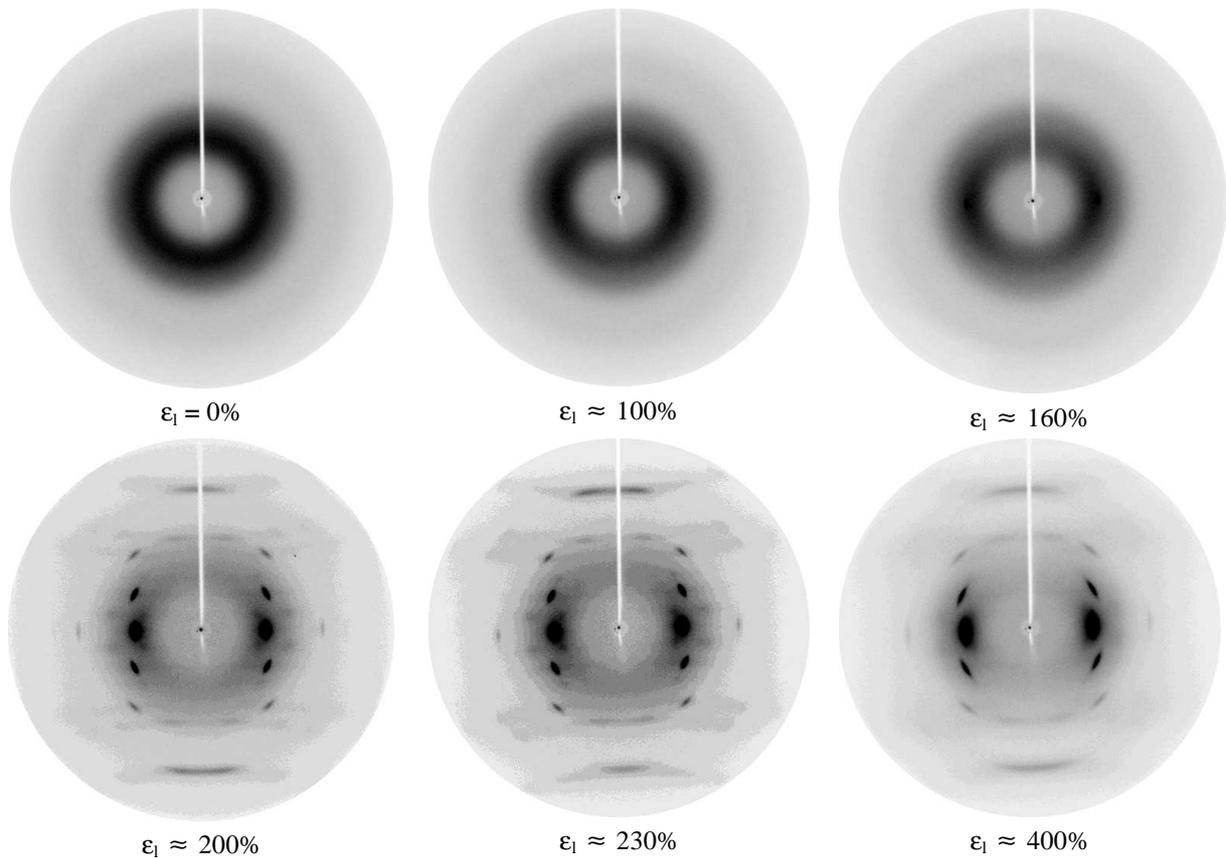


Fig IV.1.19 : Clichés WAXS obtenus pour des échantillons déformés à 80°C de différents taux (l'axe de sollicitation est vertical)

L'observation de ces clichés montre une très nette évolution de la structure pour  $\varepsilon_1 \geq 200\%$ . En effet, on observe des taches de diffraction équatoriales et extra-équatoriales caractéristiques d'une phase cristalline au sein du matériau, ces dernières étant de plus en plus intenses avec l'augmentation de la déformation. De plus, la texturation observée sur les clichés de diffraction montre que les chaînes dans les cristaux induits sont parallèles à l'axe de sollicitation. Par ailleurs, les taches équatoriales diffuses suggèrent qu'une phase mésomorphe est également induite durant la déformation. La figure IV.1.20 confirme cette hypothèse par l'analyse du profil d'intensité intégré obtenu à partir du cliché d'un échantillon déformé à 80°C de 400% sur lequel trois contributions sont mises en évidence : une contribution amorphe avec deux halos de  $\text{FWHM} \approx 6^\circ$ , une contribution mésomorphe caractérisée par un pic relativement large de  $\text{FWHM} \approx 2^\circ$  et enfin une contribution cristalline caractérisée par des pics très étroits de  $\text{FWHM} < 0.5^\circ$ .

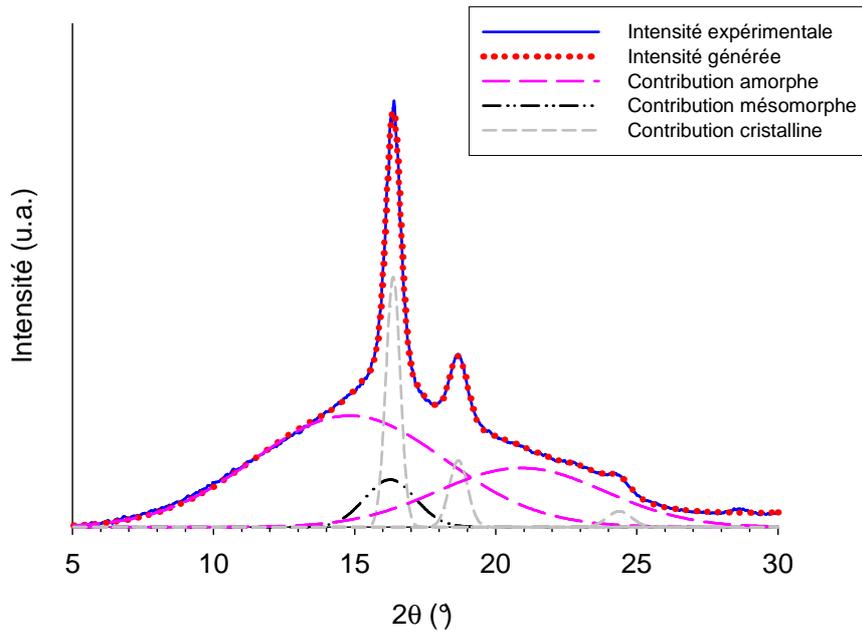


Fig IV.1.20 : Deconvolution du profil d'intensité intégrée d'un échantillon déformé à 80°C d'un taux de 360%

L'évolution du taux des différentes phases, calculée à partir de l'analyse quantitative des profils d'intensité en fonction de la déformation, à été calculé est représentée sur la figure IV.1.20.

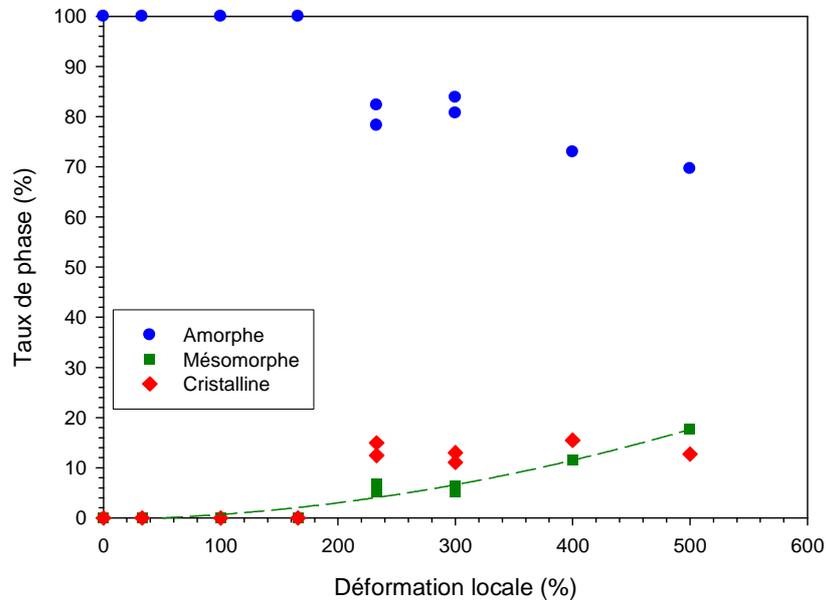
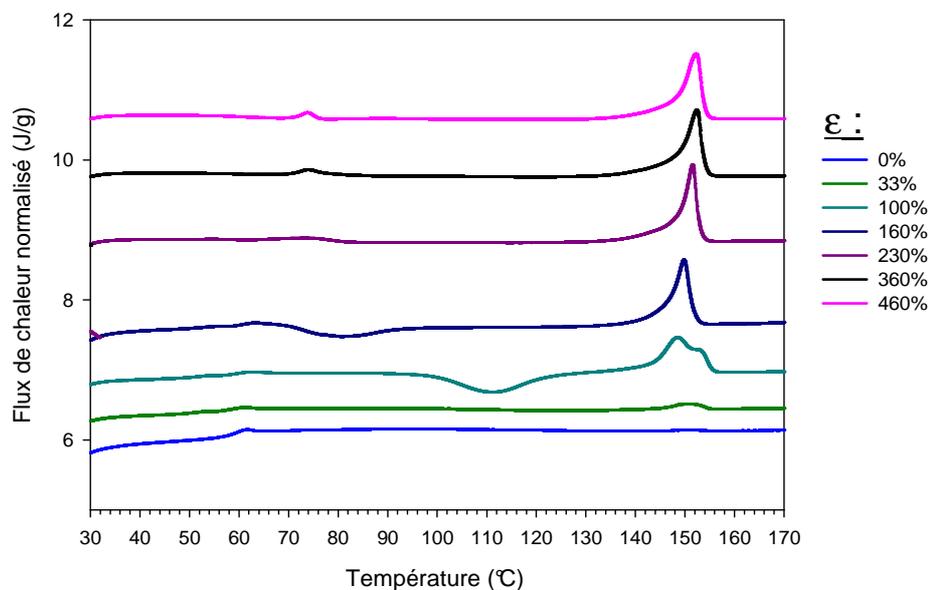


Fig IV.1.20 : Evolution des taux de phases en fonction de la déformation locale pour une température d'étirage de 80°C

Pour  $\epsilon_1 \leq 200\%$ , le matériau est complètement amorphe, par contre, pour des taux de déformations supérieurs à 200% on assiste à l'apparition d'une phase mésomorphe et d'une phase cristalline. Concernant le taux de phase mésomorphe, celui-ci augmente avec la déformation selon une cinétique similaire à celle observée pour  $T_d = 70^\circ\text{C}$ . Le taux de phase cristalline augmente rapidement au delà de 200% jusqu'à une valeur de 14%, et reste sensiblement constant jusqu'à la rupture du matériau.

Dans le cas où la déformation est effectuée à une température de  $80^\circ\text{C}$  le durcissement structural observé est donc lié à la formation conjointe d'une phase cristalline et d'une phase mésomorphe au sein du matériau.

Les résultats obtenus à cette température sont différents de ceux décrits par Mahendrasingam et al. [Mahe1] en particulier en ce qui concerne la cinétique de cristallisation. En effet, bien que les matériaux aient des caractéristiques très proches, Mahendrasingam et al. n'observent pas de cristallisation induite durant l'étirage mais uniquement à la fin de celui-ci durant la relaxation de l'échantillon. Cette différence de comportement s'explique probablement par le fait que la vitesse de déformation utilisée dans leur étude est plus élevée (*i.e.*  $4\text{ s}^{-1}$ ) et empêche la cristallisation induite durant la déformation. Les clichés présentés par ces auteurs pour un étirage à  $80^\circ\text{C}$  font apparaître deux taches équatoriales attribuées à la diffusion par la phase amorphe orientée. Dans notre étude la présence d'une phase mésomorphe a été clairement établie. La comparaison des deux études indique donc que les conditions de sollicitation ont un rôle prépondérant sur la structure induite du matériau et donc sur ses propriétés. Ce point présentant un fort intérêt sera approfondi dans le chapitre suivant (IV.2).



(a)

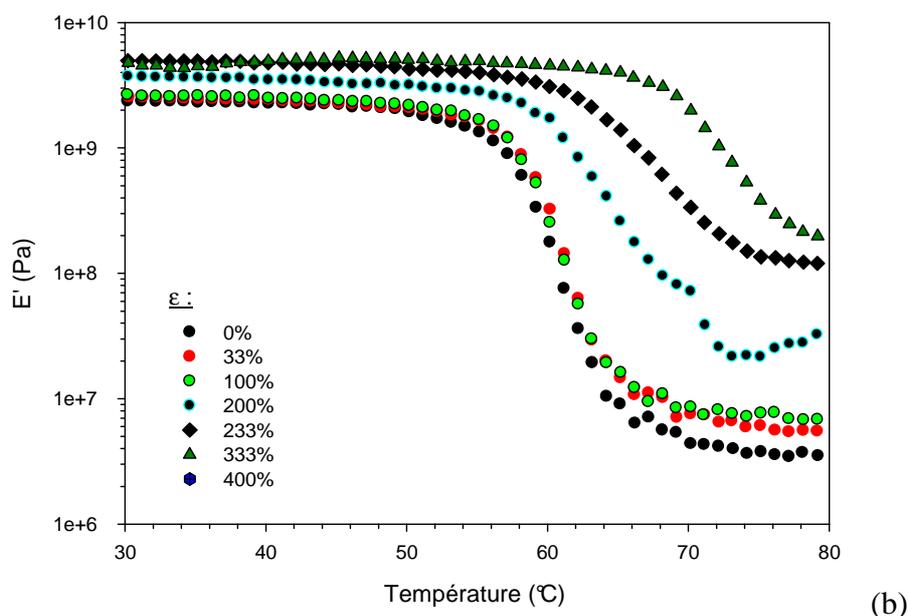


Fig IV.1.21 : (a) thermogrammes DSC et (b) évolution du module de conservation en fonction de la température pour des échantillons étirés à 80°C de différents taux

L'analyse des échantillons déformés à 80°C en DSC et DMA (figures IV.1.21.a et IV.1.21.b) montre un comportement similaire à celui observé lors de l'étirage des échantillons à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  à savoir :

- Une augmentation de la température de relaxation principale  $\alpha$  et du module  $E'$  à basse température avec l'augmentation de la déformation.
- Une cristallisation froide de plus en plus précoce lors de la chauffe avec l'augmentation de la déformation.
- La présence d'un endotherme au passage de la transition vitreuse, moins marqué que dans le cas précédent traduisant une plus faible quantité de phase mésomorphe.

#### IV.1.b.iii) Evolution structurale à $T_d = 90^\circ\text{C}$

Finalement, nous nous sommes intéressés à l'évolution structurale induite lors de la déformation du PLA à une température éloignée de sa  $T_g$ , à savoir 90°C. A cette température, un durcissement structural est également observé sur les courbes contrainte-déformation pour des taux de déformation supérieurs à 250%. Comme précédemment, des échantillons déformés à cette température à différents taux ont été analysés en diffraction des rayons X *ex-situ* (fig IV.1.22).

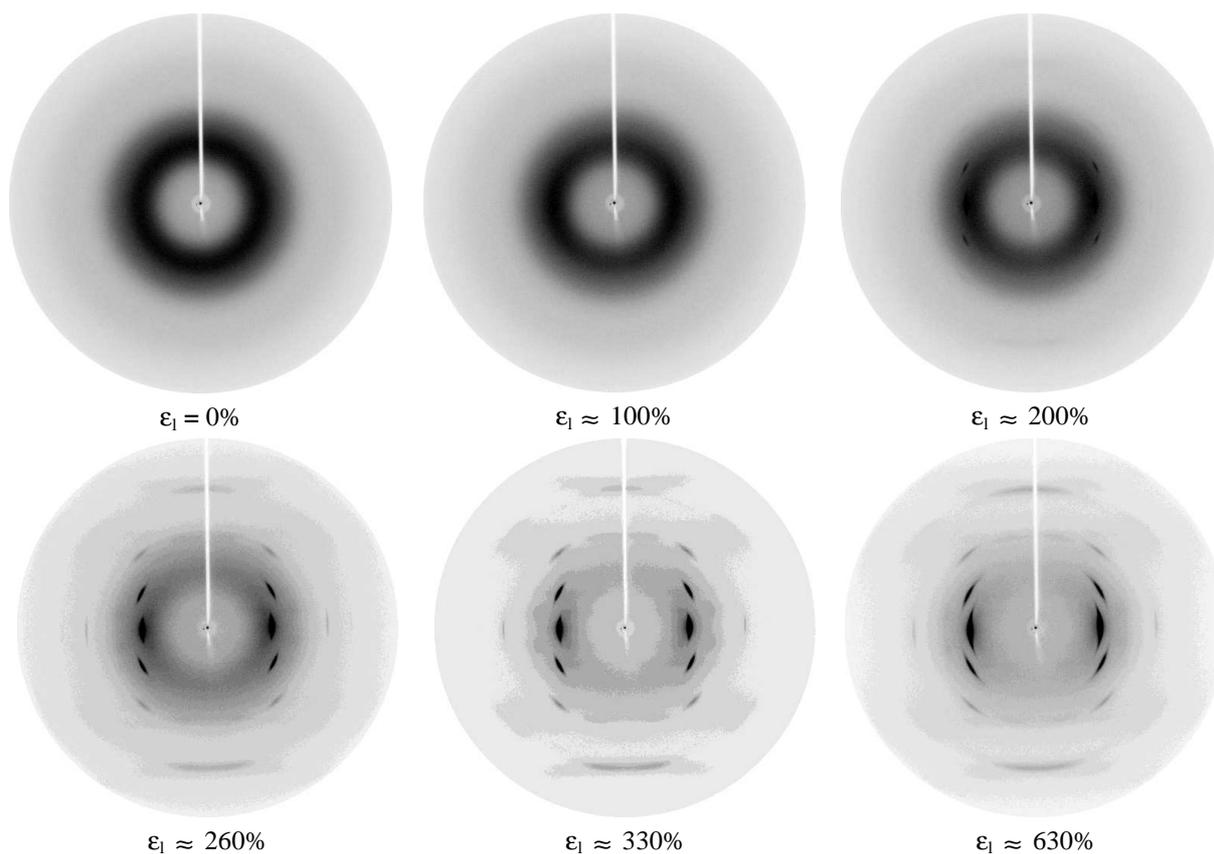


Fig IV.1.22 : Clichés WAXS obtenus pour des échantillons déformés à 80°C de différents taux (l'axe de sollicitation est vertical)

Les clichés obtenus montrent qu'une cristallisation induite se produit pour  $\epsilon_1 > 200\%$  comme en témoigne la présence de taches de diffraction équatoriales et extra équatoriales. Par ailleurs, la texturation est légèrement moins marquée que lors de l'étirage à 80°C comme l'indique l'élargissement azimuthal des taches. Cela montre que, bien que la cristallisation se fasse toujours de manière orientée, la mobilité moléculaire plus importante à 90°C permet une relaxation partielle des chaînes et une désorientation cristalline.

Il apparaît également que, la dispersion radiale des taches de diffraction équatoriales est plus faible à 90°C. La déconvolution des profils d'intensités intégrées a montré que cette observation réside dans l'absence de phase mésomorphe à cette température d'étirage. L'évolution des taux de phases amorphe et cristalline, calculée à partir des profils d'intensité intégrée et rapportée sur la figure IV.1.23, montre que le matériau est amorphe jusqu'à des taux de déformation de 200% environ. Ensuite, le taux de cristallinité augmente jusqu'à atteindre une valeur de 30 % pour une déformation locale de 400%, avant de plafonner jusqu'à la rupture du matériau.

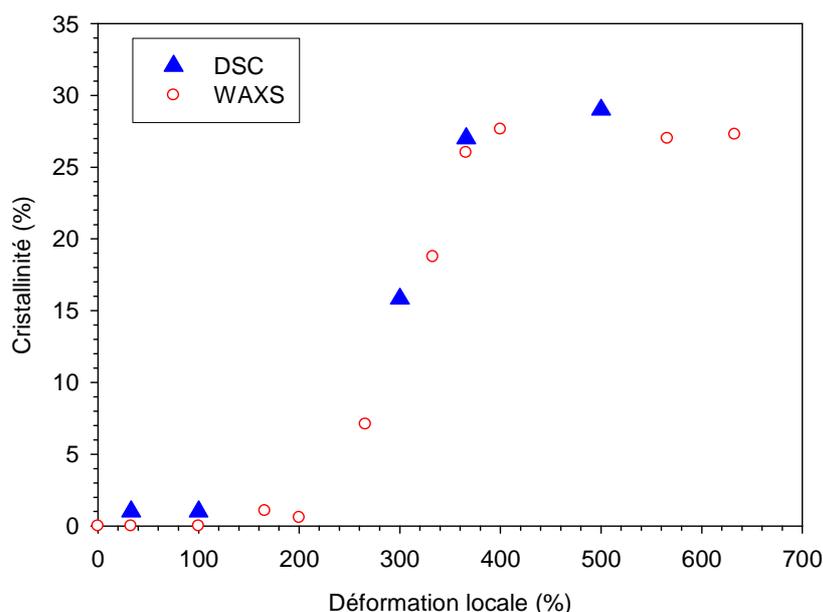


Fig IV.1.23 : Evolution des taux de phases en fonction de la déformation locale pour une température d'étirage de 90°C

Les taux de cristallinité calculés ont, dans ce cas, pu être comparés avec ceux mesurés par DSC car aucun endotherme n'apparaît sur les thermogrammes obtenus du fait de l'absence de phase mésomorphe. La comparaison des valeurs obtenues selon ces deux méthodes est tout à fait satisfaisante.

Concernant la structure cristalline induite, l'analyse de ces échantillons par IRTF (Fig IV.1.24.a) montre l'apparition d'un pic d'absorbance vers  $922\text{ cm}^{-1}$ , premiers signe d'une phase cristalline induite, indiquant que le matériau cristallise plutôt sous forme  $\alpha$  que  $\beta$ , comme en témoigne l'absence d'un pic d'absorbance à  $908\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de cette dernière forme cristalline. Néanmoins, on peut remarquer que ce pic d'absorbance est situé à un nombre d'onde légèrement supérieur à celui observé pour un échantillon cristallisé thermiquement sous forme  $\alpha$ . Cela signifie que la phase cristalline induite mécaniquement diffère légèrement de celle induite thermiquement.

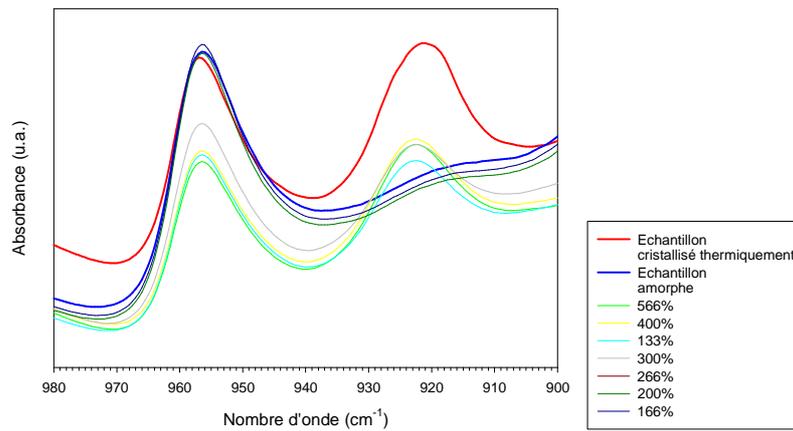


Fig IV.1.24.a : Profils d'absorbance IRTF d'échantillons déformés à 90°C de différents taux

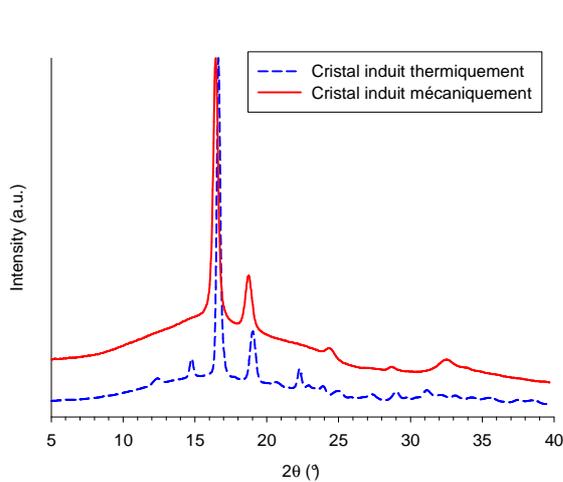


Fig IV.24.b : Comparaison des profils d'intensité obtenus pour un échantillon cristallisé thermiquement et mécaniquement

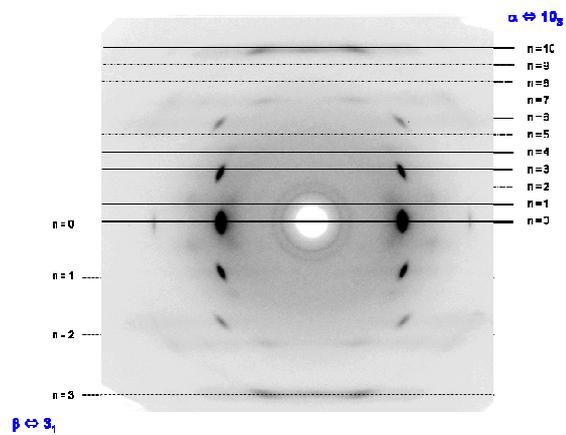


Fig IV.24.c : Indexation du cliché de diffraction obtenu pour un échantillon déformé à 90°C de 500%

La comparaison du profil d'intensité obtenu en diffraction des rayons X pour un échantillon cristallisé thermiquement sous forme  $\alpha$  avec celui d'un échantillon cristallisé par étirage à 90°C (Fig IV.1.24.b) confirme que la phase cristalline induite mécaniquement n'est pas la forme  $\alpha$  obtenue thermiquement. En effet, d'une part les positions des pics cristallins principaux de l'échantillon cristallisé mécaniquement ne coïncident pas exactement avec ceux de la phase  $\alpha$ , et d'autre part, certains pics de diffractions sont absents, ce qui généralement témoigne d'un certain degré de désordre au sein de la maille cristalline. Néanmoins, l'indexation du cliché de diffraction obtenu indique que dans cette phase cristalline « mécanique », les chaînes sont en conformation hélicoïdale de pas  $10_3$  (Fig IV.1.24.c).

Ces observations sont similaires à celle faite par Zhang et al. qui ont mis en évidence l'existence d'une phase  $\alpha'$  induite lors de la cristallisation thermique du matériau à des températures inférieures à 120°C [Zhan1] mais la comparaison entre les profils d'intensité montre également des différences. La phase induite lors de la déformation du matériau est donc une pseudo forme  $\alpha$  dont la structure n'a pas encore été rapportée, et reste donc à déterminer.

L'absence de certaines raies de diffraction sur le profil d'intensité de l'échantillon déformé suggère la présence de nombreux défauts dans les plans cristallographiques correspondants. On peut aisément envisager que ces défauts sont dus à l'introduction forcée d'unités D-LA en quantité significative dans la maille cristalline au cours de la cristallisation mécanique. En effet, si lors de la cristallisation thermique, les chaînes ont la possibilité de s'organiser de telle manière à exclure les unités D-LA de la maille cristalline, comme cela a été discuté dans le chapitre I.1. ; la cristallisation mécanique, qui oriente les chaînes selon une direction unique, ne permet pas ce processus de ségrégation. Si le PLA a cette capacité de former un cristal fauté plutôt que de rester amorphe étant donné l'impossibilité d'exclure les unités D-LA, c'est que l'encombrement stérique du groupement latéral méthyle, responsable de la chiralité du motif, est telle que sa position modifie peu l'arrangement local des chaînes dans le cristal. Il s'agit là d'un phénomène d'isomorphisme bien connu dans les copolymères éthylène/propylène et éthylène/alcool vinylique pour lesquels le groupement latéral méthyle ou hydroxyle est accommodée dans la maille cristalline sous forme d'interstitiel [Segu3].

Les thermogrammes à la chauffe des échantillons déformés à 90°C (Fig IV.25) montrent un processus de cristallisation froide, aux faibles déformations. Celui-ci disparaît pour des taux de déformation supérieurs à 360%, ce qui indique que le matériau a atteint son taux de cristallinité maximum. Cette cristallisation est ensuite suivie par plusieurs endothermes.

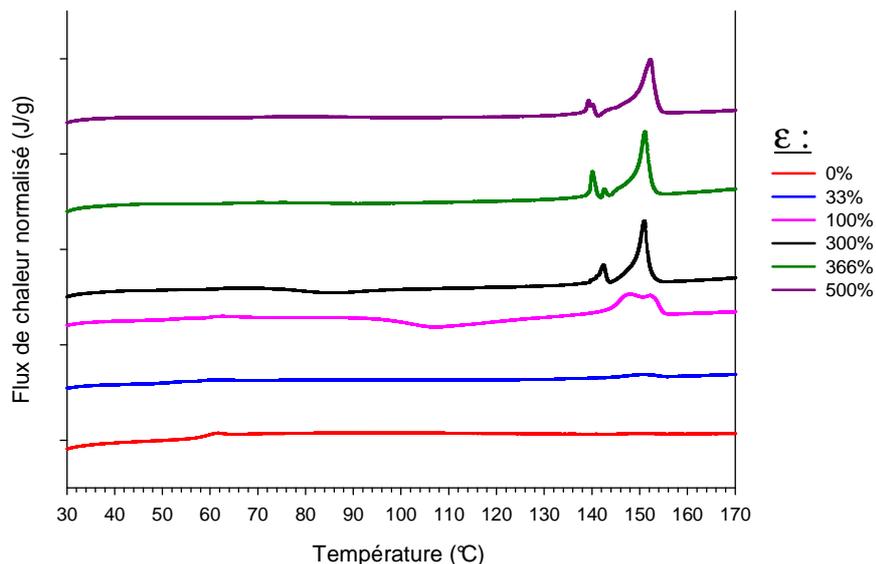


Fig IV.1.25 : Thermogrammes DSC d'échantillons déformés à 90°C de différents taux

Ce phénomène de « pics de fusion multiples » a déjà été observé et son origine discutée dans le cas de la cristallisation thermique du PLA (chap III.1). Par contre, il n'avait jamais été rapporté dans le cas d'échantillons déformés. Il est d'ores et déjà possible d'exclure l'hypothèse d'un polymorphisme du matériau car comme l'a montré l'analyse de ces

échantillons par IRTF, présentée sur la figure IV.1.26, la phase cristalline  $\beta$  n'est pas présente au sein du matériau, comme en témoigne l'absence de la bande de vibration située à  $908\text{ cm}^{-1}$ .

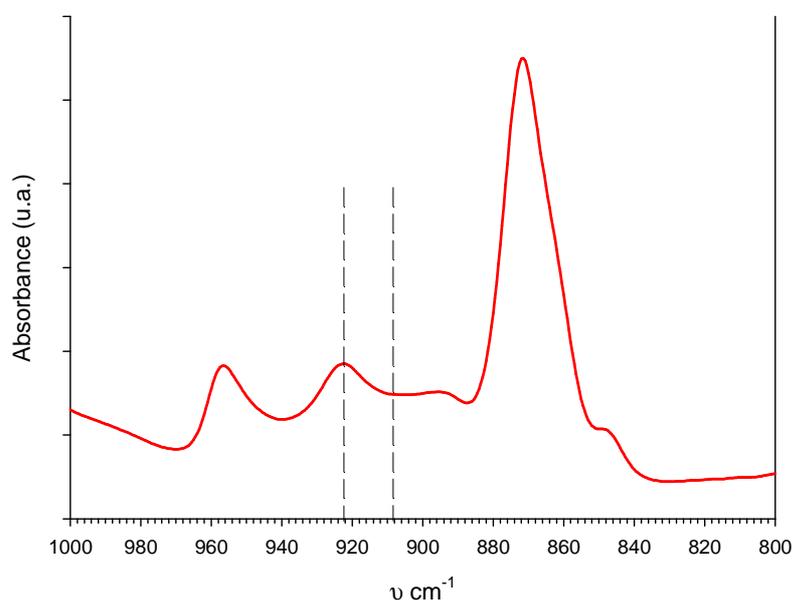


Fig IV.1.26 : Spectre IRTF d'un échantillon déformé à  $T_d = 90^\circ\text{C}$  de  $e \approx 600\%$

Ces pics de fusions multiples sont donc très certainement la conséquence de la succession de processus de fusion et de cristallisation. Dans leur étude, Zhang et al. [Zhan1] ont montré que l'endotherme observé sur les thermogrammes DSC correspond à une transformation de la phase  $\alpha'$  en phase  $\alpha$ . Afin de vérifier si cela pouvait être le cas dans la situation présente, l'évolution structurale d'un échantillon étiré d'un taux de 400% à  $90^\circ\text{C}$  a été suivie *in-situ* par WAXS (Fig IV.1.27).

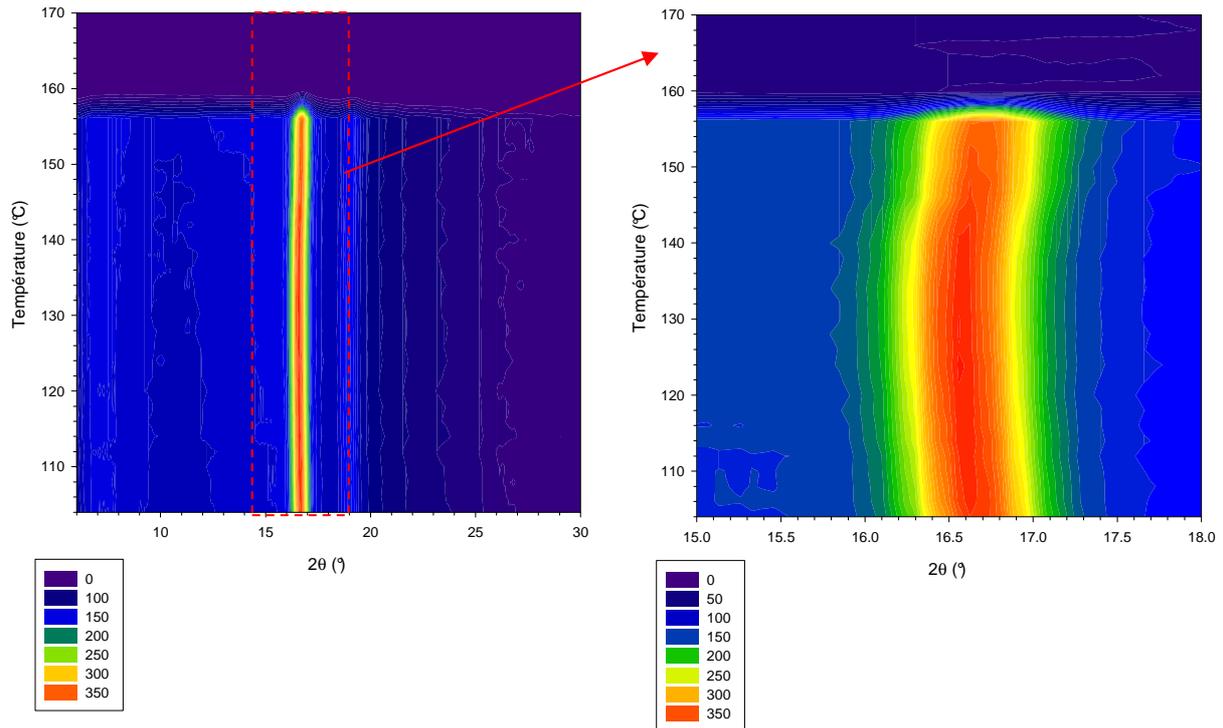


Fig IV.1.27 : Evolution du profil d'intensité d'un échantillon déformé à 90°C d'un taux de 400% en fonction de la température

Les résultats montrent clairement qu'à partir d'environ 140°C la position du maximum du pic de la raie principale (110)/(200) se décale vers les grands angles ce qui indique que le phénomène de fusion multiple observé sur les thermogrammes DSC correspond à une transformation de la phase  $\alpha$  désordonnée vers la phase  $\alpha$ .

L'ensemble de cette étude montre donc que la structure induite lors de la déformation dépend fortement de la température de sollicitation. En effet, l'étirage à des températures juste au dessus de la température de transition vitreuse du matériau génère une phase mésomorphe alors que, pour des températures, plus élevées c'est une phase cristalline qui est créée avec une zone transitoire autour de 80°C, pour laquelle la mésophase et la phase cristalline co-existent. Nous avons également montré que le durcissement structural observé lors des essais mécaniques était lié à la transition désordre-ordre au sein du matériau. Le niveau très élevé de ce durcissement dans le cas de la phase mésomorphe met en évidence le caractère très cohésif de cette dernière, assez semblable à celui de la phase cristalline  $\alpha$  désordonnée.

Si l'existence de la phase mésomorphe ne fait aucun doute, cette dernière reste pour le moment assez mal définie quant à sa structure et sa stabilité, tout comme son rôle durant la cristallisation du matériau. De plus, le fait que toutes les analyses aient été effectuées *ex-situ* entraîne deux biais à notre analyse. D'une part, il est possible qu'entre la fin de la déformation et l'analyse de l'échantillon, ce dernier ait relaxé et donc que sa structure ait évolué. D'autre part, ces analyses ayant été effectuées sur différents échantillons, les transitions ne sont pas accessibles avec précision, notamment les seuils d'apparition des différentes phases.

### IV.1.c) Etude *in-situ* de l'évolution structurale induite durant la déformation

Afin de s'affranchir des problèmes précédemment mentionnés, nous avons réalisé un suivi *in-situ* de l'évolution structurale induite par la déformation en diffraction et diffusion des rayons X, en utilisant un rayonnement synchrotron. Néanmoins, en raison de contraintes expérimentales, deux paramètres expérimentaux ont du être modifiés :

- la vitesse de sollicitation initiale, qui a du être réduite à  $0.01 \text{ s}^{-1}$ , contre  $0.04 \text{ s}^{-1}$  précédemment.
- la taille de l'éprouvette :  $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ , contre  $22 \times 5 \times 0.2 \text{ mm}^3$  précédemment.

La variation de ces paramètres n'est bien sûr pas sans conséquence sur le comportement mécanique et l'évolution structurale induite du matériau lors de la déformation comme le montre la figure IV.1.28 sur laquelle sont rapportées les courbes contrainte vraie-déformation nominale des deux types d'échantillons déformés à  $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$  à une température de  $70^\circ\text{C}$ .

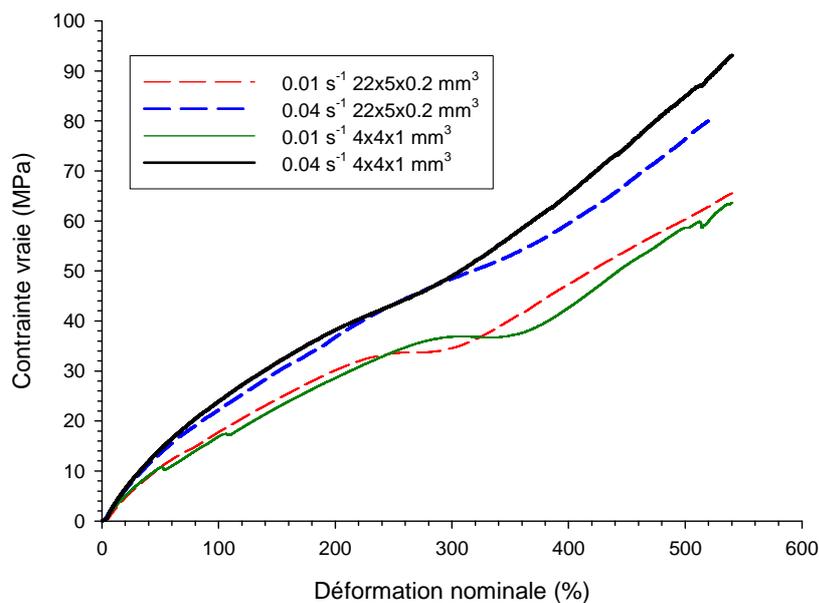


Fig IV.1.28 Courbe contrainte vraie - déformation nominale en fonction du type d'éprouvette utilisée et de la vitesse de sollicitation initiale appliquée

*N.B. Les contraintes vraies rapportées ici ont été recalculées à partir de la force et de la section dans l'hypothèse d'une déformation à volume constant.*

On remarque que la forme de l'éprouvette n'influe que très peu sur le comportement mécanique du matériau. Par contre, la vitesse de sollicitation initiale le modifie significativement. En effet, une diminution de la vitesse de déformation diminue la valeur de la contrainte appliquée et retarde quelque peu l'apparition du stade de durcissement.

Cela signifie que l'évolution de la structure a elle-même été modifiée. Du fait de la diminution de la vitesse de sollicitation initiale, les échantillons ont été déformés sur la gamme de température 65°C - 75°C.

Enfin, il faut noter que les déformations mesurées dans cette étude *in-situ* sont nominales et non pas locales du fait de l'impossibilité technique d'accéder à ces dernières. Toutefois, compte tenu de l'homogénéité de la déformation macroscopique, les deux types de mesures doivent être voisines.

#### IV.1.c.i) Evolution structurale *in-situ* à Td = 65°C

A cette température d'étirage, un durcissement structural sur les courbes contrainte-déformation est observé à partir d'un taux de déformation nominal de 170%. Ce durcissement a été relié, *a posteriori*, à la création d'une phase mésomorphe durant l'étirage. L'évolution des taux de phase amorphe et mésomorphe ainsi que l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation nominale sont représentées sur la figure IV.1.29.

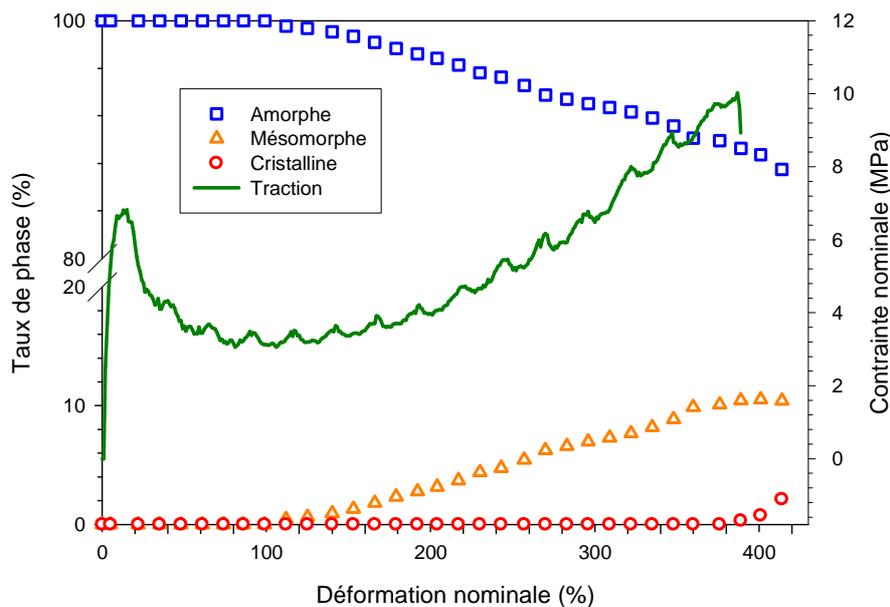
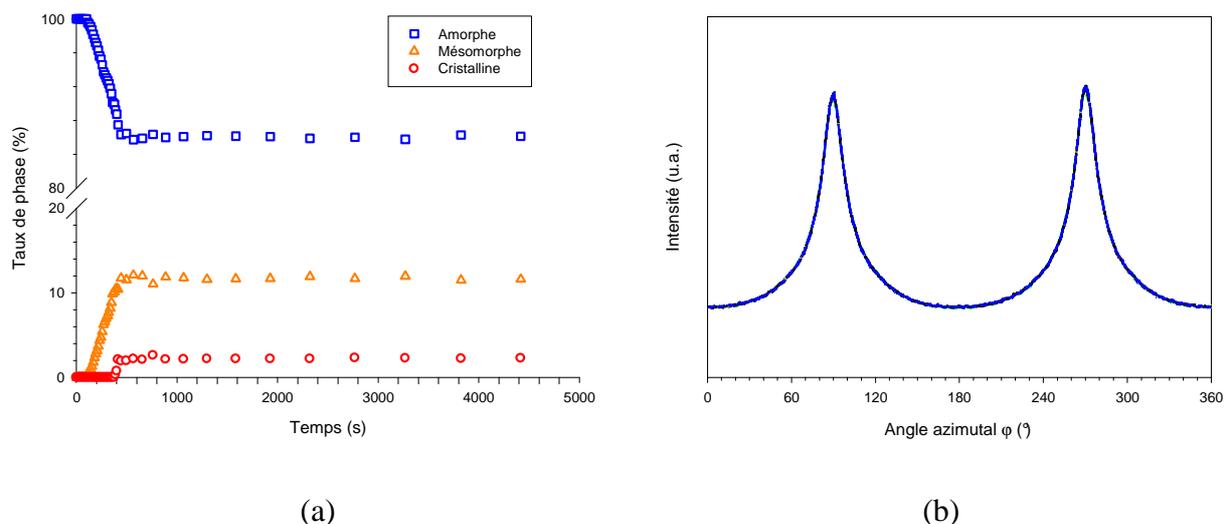


Fig IV.1.29 : Evolution des taux de phases et de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale pour Td = 65°C

Comme observé précédemment pour les conditions Td = 70°C,  $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$ , le taux de phase mésomorphe évolue de manière monotone avec l'augmentation de la déformation jusqu'à atteindre environ 10% à 400% de déformation. Afin d'apporter des éléments nouveaux sur le rôle de la phase mésomorphe nous avons suivi l'évolution structurale durant la relaxation à 65°C d'un échantillon déformé de 400% à cette même température. En effet, à cette température le matériau est à l'état caoutchoutique et les mobilités moléculaires sont donc suffisantes pour permettre au matériau de cristalliser si la structure de celui-ci est favorable.



**Fig IV.1.30 : (a) Evolution des taux de phase en fonction du temps et (b) évolution des profils d'intensité azimutale de la raie principale lors de la relaxation de l'échantillon 15min à 65°C**

De manière surprenante, les résultats obtenus présentés sur la figure IV.1.30.a, montrent qu'aucun changement structural n'intervient durant la relaxation. Ce résultat est confirmé par les résultats de la figure IV.30.b, sur laquelle est représentée l'évolution de l'intensité azimutale de la raie relative à la phase mésomorphe en fonction du temps, où aucune désorientation du matériau n'est observée durant tout le temps de l'essai de relaxation. Ce dernier point confirme donc le caractère parfaitement stable de la phase mésomorphe à 65°C.

Lors de cette expérience, même si la température de relaxation est relativement faible ce qui implique que les mobilités moléculaires ne sont pas optimales, et également vu la durée de l'expérience, on aurait pu s'attendre à une cristallisation du matériau, les chaînes étant orientées et donc à priori en position plus favorable pour cristalliser. L'absence d'évolution structurale témoigne donc, là encore, du caractère stable et cohésif de la mésophase, mais entraîne également des interrogations quant au caractère précurseur à la cristallisation de cette phase désordonnée.

### IV.1.c.ii) Evolution structurale *in-situ* à Td = 70°C

Les résultats obtenus à Td = 70°C sont rapportés sur la figure IV.1.31.

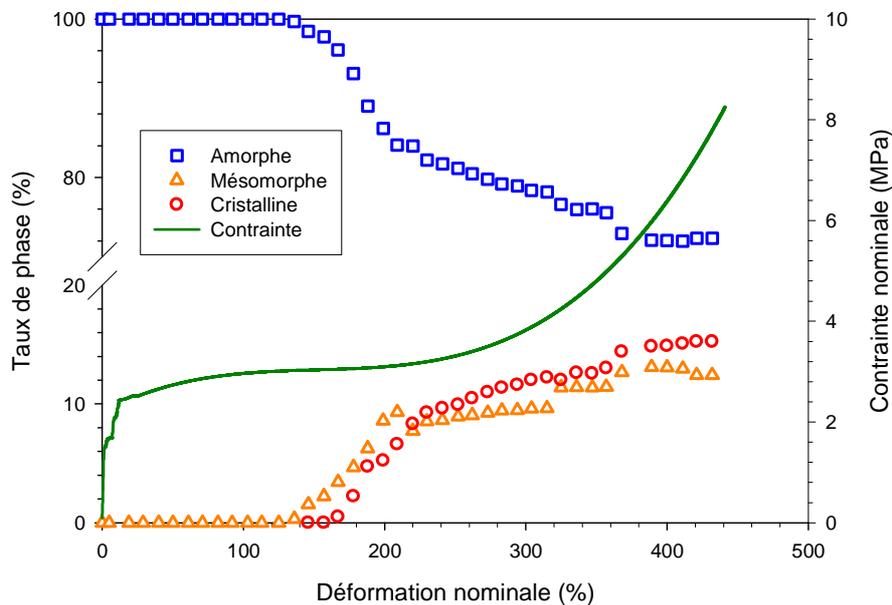


Fig IV.1.31 : Evolution des taux de phases et de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale pour Td = 70°C

A cette température d'étirage, une phase cristalline ainsi qu'une phase mésomorphe sont induites durant la déformation. On peut remarquer toutefois que le seuil d'apparition de la phase mésomorphe se situe avant celui de la phase cristalline et que leur évolution suit la même tendance. A titre de comparaison, l'évolution structurale rencontrée ici est équivalente à celle observée précédemment lors de l'étirage à 80°C avec une vitesse de 0.04 s<sup>-1</sup>.

### IV.1.c.iii) Evolution structurale *in-situ* à Td = 75°C

Les résultats obtenus pour ces conditions de sollicitation sont rapportés sur la figure IV.1.32.

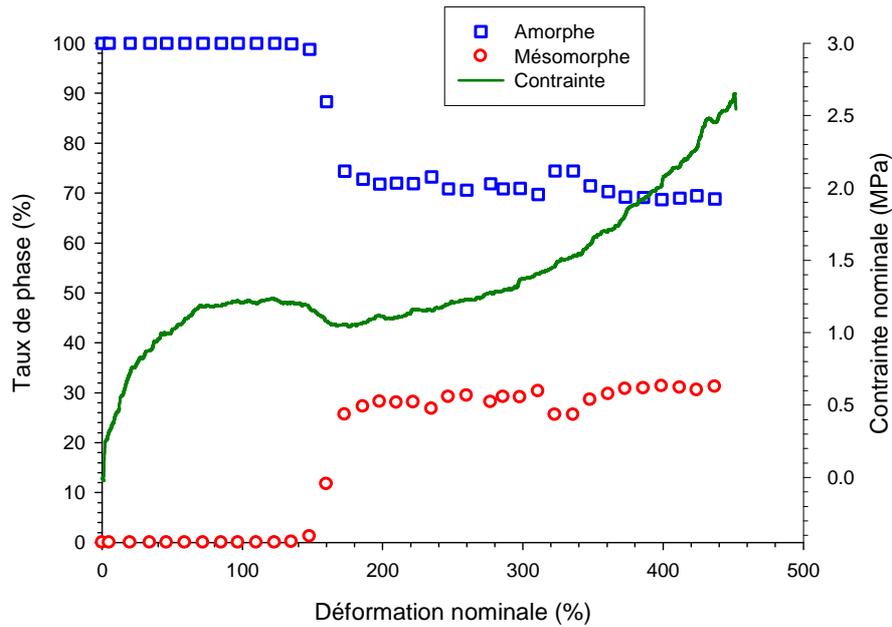


Fig IV.1.32 : Evolution des taux de phases et de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale pour Td = 75°C

A cette température, seule une phase cristalline est induite durant la déformation. Le taux de phase cristalline augmente rapidement à partir de 140% de déformation pour atteindre un taux de 30% et plafonner ensuite. L'analyse des profils d'intensité intégrés a montré que, comme lors de l'analyse *ex-situ*, la phase cristalline induite par étirage est de type  $\alpha$  désordonnée, différente de celle induite thermiquement.

L'analyse menée parallèlement par diffusion des rayons X a permis de mettre en évidence l'existence d'une longue période comme le montre les clichés de diffusion obtenus pour des échantillons déformés à Td = 75°C d'un taux de 400% et 440% respectivement qui sont représentés sur la figure IV.1.33.

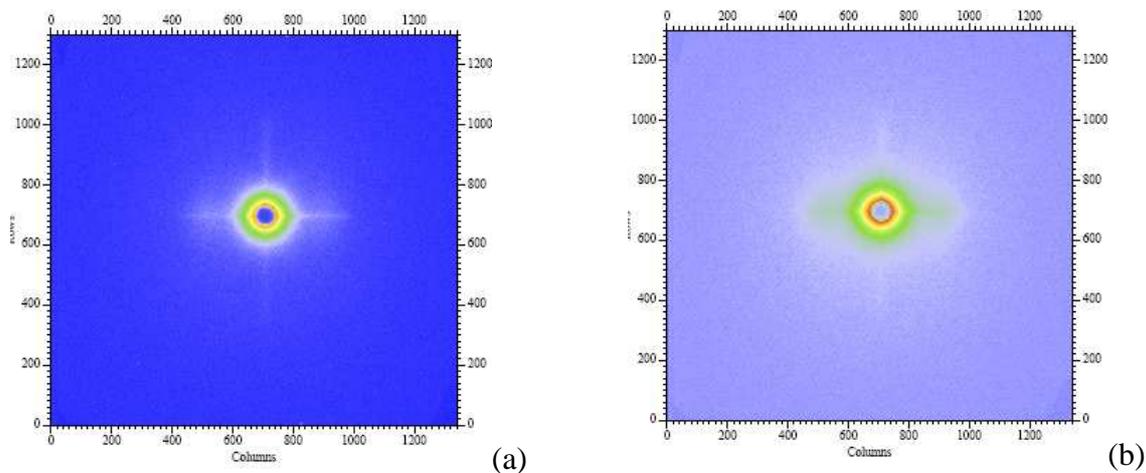


Fig IV.1.33 : Clichés SAXS obtenus pour un échantillon déformé à 75°C (a) d'un taux de 400% et (b) d'un taux de 440% (l'axe de sollicitation est horizontal)

La présence de deux taches orientées selon l'axe de sollicitation sur le cliché SAXS révèle que les chaînes macromoléculaires cristallisent sous forme de cristaux micellaires. Le dépouillement de ces clichés a permis de calculer la valeur de cette longue période à savoir 21 nm, c'est-à-dire, du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de la cristallisation thermique du PLA qui étaient comprises entre 19 et 22 nm selon la température et le mode de cristallisation.

A contrario, les analyses SAXS pour les températures d'étirage de 70°C et 65°C, c'est-à-dire pour des échantillons totalement ou partiellement mésomorphes, n'ont pas permis de mettre en évidence de longue période. Cela montre que, soit la phase amorphe et la phase mésomorphe ne sont pas arrangées de manière périodique au sein du matériau, soit il n'existe pas un contraste de densité électronique assez important entre la phase amorphe et la phase mésomorphe. Ce dernier point semble d'ores et déjà confirmé. En effet, le contraste électronique entre la phase amorphe et la phase cristalline du PLA est très peu marqué car ces deux phases ont des densités proches (cf chap I.2).

Les analyses *in-situ* décrites précédemment ont donc permis d'étudier l'influence de la vitesse de déformation sur l'évolution structurale de notre matériau lorsque celui-ci est soumis à une déformation uniaxiale. En outre, il a été montré qu'à même température, une diminution de la vitesse de sollicitation favorise la formation d'une structure cristalline. De plus, l'étude de l'évolution structurale durant un essai de relaxation a clairement montré que la phase mésomorphe est une phase thermodynamiquement stable.

#### **IV.1.d) Relation entre structure et orientation**

Il a été montré au début de ce chapitre, que la pente  $d\sigma/d\varepsilon$  était plus importante à 70°C qu'à 90°C. Or la phase mésomorphe induite à 70°C a vraisemblablement un caractère moins cohésif que la phase cristalline et donc le durcissement devrait être moins prononcé à 70°C qu'à 90°C. Afin d'expliquer ce point, cette partie sera consacrée à l'étude des relations entre l'orientation des chaînes macromoléculaires et la structure induite lors de la déformation. Même si le paramètre d'orientation  $P_2$ , défini au chapitre II, a été déterminé dans le cas des échantillons analysés *ex-situ*, il faut garder à l'esprit que pour ces échantillons, une relaxation partielle de la phase amorphe a pu avoir lieu, et il faut donc analyser les résultats obtenus avec précaution. A contrario les essais réalisés *in-situ* permettent de s'affranchir de cet effet et ainsi tirer des conclusions plus sûres.

Concernant les phases induites, les valeurs de  $P_2$ , de l'ordre de 0.95 pour la phase cristalline et 0.92 pour la phase mésomorphe, indiquent que celles-ci sont fortement orientées selon l'axe de sollicitation, comme on pourrait aisément s'y attendre.

Les valeurs obtenues pour l'orientation de la phase amorphe en fonction de la déformation, rapportées sur la figure IV.1.34, montrent un comportement similaire quelles que soient les

conditions de sollicitation, à savoir une augmentation de l'orientation avec la déformation. Néanmoins, la valeur de  $P_2$  est plus élevée dans le cas d'une phase mésomorphe ce qui s'explique par le fait que cette phase n'est induite que pour des basses températures. Dans ces conditions, les chaînes sont moins mobiles et relaxent plus difficilement durant la déformation.

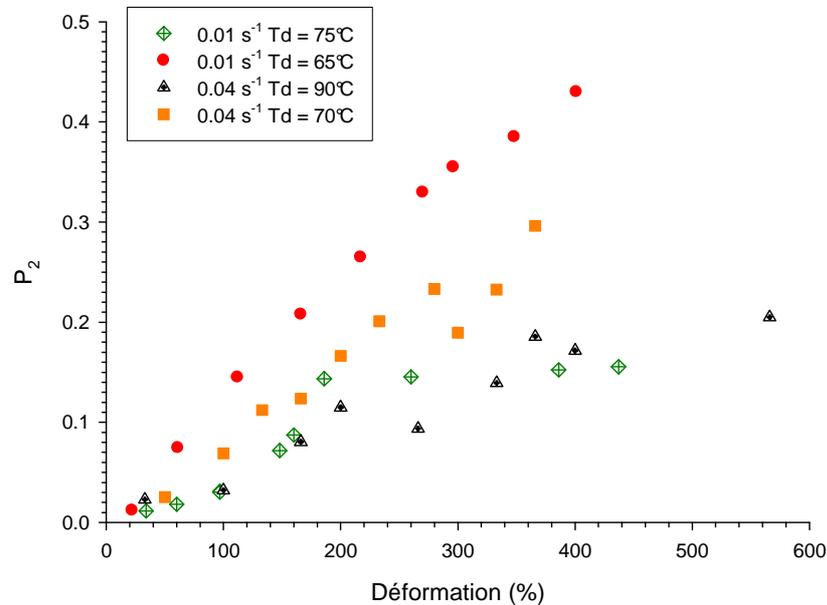


Fig IV.1.34 : Evolution de paramètre d'orientation  $P_2$  en fonction de la déformation pour différentes conditions de sollicitation

Cette différence d'orientation des chaînes macromoléculaires permet de comprendre les différences dans les pentes de consolidation observées précédemment. En effet, les chaînes amorphes étant plus orientées à 70°C qu'à 90°C, la force de rappel entropique est donc plus élevée et il faut donc fournir plus d'énergie afin de déformer le matériau. Néanmoins, étant donné que  $\chi_c$  est constant pour  $\epsilon > 200\%$ , les aspects de plasticité doivent également être pris en compte, ces derniers participant au durcissement observé, particulièrement aux grandes déformations.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de l'orientation de la phase amorphe suivant la nature de la phase induite en étudiant la variation du paramètre d'orientation en fonction du taux de phase induite (Fig IV.1.35).

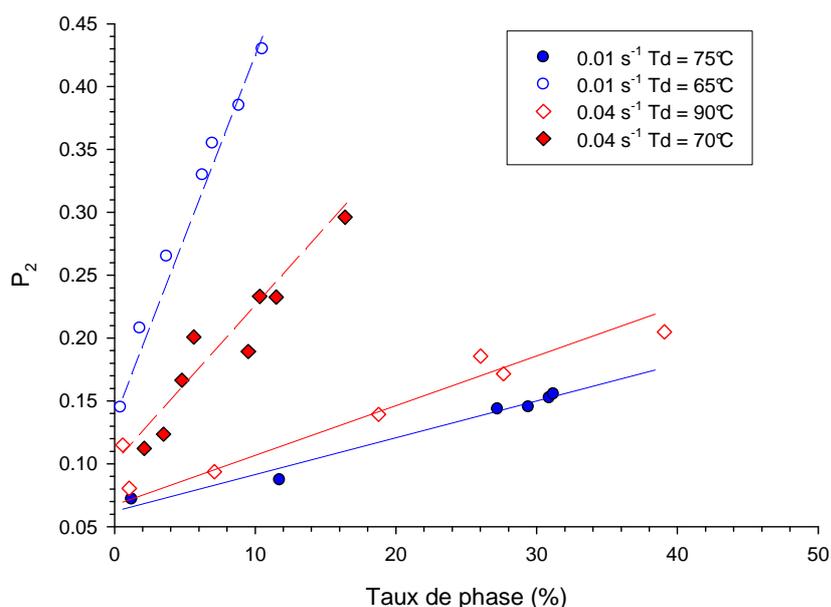


Fig IV.1.35 : Evolution du taux de cristallinité ou de phase mésomorphe en fonction du paramètre d'orientation  $P_2$  pour différentes conditions de sollicitation

Tout d'abord, on remarque qu'à même vitesse de déformation initiale, l'orientation de la phase amorphe est plus importante à basse température. En effet, l'orientation de la phase amorphe est liée à une compétition entre l'alignement des chaînes selon l'axe de sollicitation induit par la déformation et la relaxation des chaînes, cette relaxation étant plus rapide à haute température l'orientation est donc moins prononcée dans ce cas.

Il apparaît également que la transition désordre-ordre induite par la déformation débute à partir d'une valeur critique de l'orientation des chaînes qui diminue avec l'augmentation de la température. De plus, la relation linéaire entre le paramètre d'orientation et le taux de phase induite indique que, pour un couple température-vitesse de déformation, le taux de phase induite est déterminé par l'orientation de la phase amorphe. Ces deux derniers points sont en accord avec les résultats de Le Bourvellec et al. sur le PETG [Lebo1],



## **Conclusions du chapitre**

- Pour  $T_g + 5^\circ\text{C} < T_d < T_g + 30^\circ\text{C}$  le PLA présente un stade de durcissement qui est lié à une structuration du matériau :
  - pour  $T_d$  proche de  $T_g$  : une phase mésomorphe est induite pour  $\epsilon \geq 130\%$ , le taux de phase augmentant graduellement avec la déformation
  - pour  $T_d \gg T_g$  : une phase cristalline est induite pour  $\epsilon \geq 200\%$ , la cinétique de cristallisation étant de type sigmoïdale
- La phase cristalline induite mécaniquement a une structure différente de celle induite thermiquement : il s'agit d'une forme  $\alpha$  désordonnée.
- La phase mésomorphe est induite à des taux de déformations inférieurs à ceux de la phase cristalline.
- La phase mésomorphe, phase d'ordre intermédiaire entre l'amorphe et le cristal possède une signature caractéristique en IRTF. De plus elle semble jouer le rôle de précurseur à la cristallisation.
- La formation d'une phase ordonnée, se fait à partir d'une valeur critique de l'orientation de la phase amorphe, cette valeur étant fonction des conditions de sollicitation.



---

---

## **Chapitre IV : Structuration du PLA induite par déformation uniaxiale**

### **IV.2 ) Déformation du PLA amorphe à $T < T_g$**

---

<b>IV.2.a) Etude du comportement mécanique</b> .....	171
<b>IV.2.b) Etude de l'évolution structurale</b> .....	172
<b>IV.2.c) Etude de la phase mésomorphe du PLA</b> .....	175
IV.2.c.i) Stabilité de la phase mésomorphe.....	175
IV.2.c.ii) Structure de la phase mésomorphe .....	180
IV.2.c.iii) Origine de la formation d'une phase mésomorphe.....	185
<b>Conclusions du chapitre</b> .....	191
<b>Références</b> .....	225



## IV.2.a) Etude du comportement mécanique

Ce chapitre sera consacré à l'étude des relations entre structure et propriétés mécaniques du PLA lorsque celui-ci est étiré à des températures inférieures à sa température de transitions vitreuse.

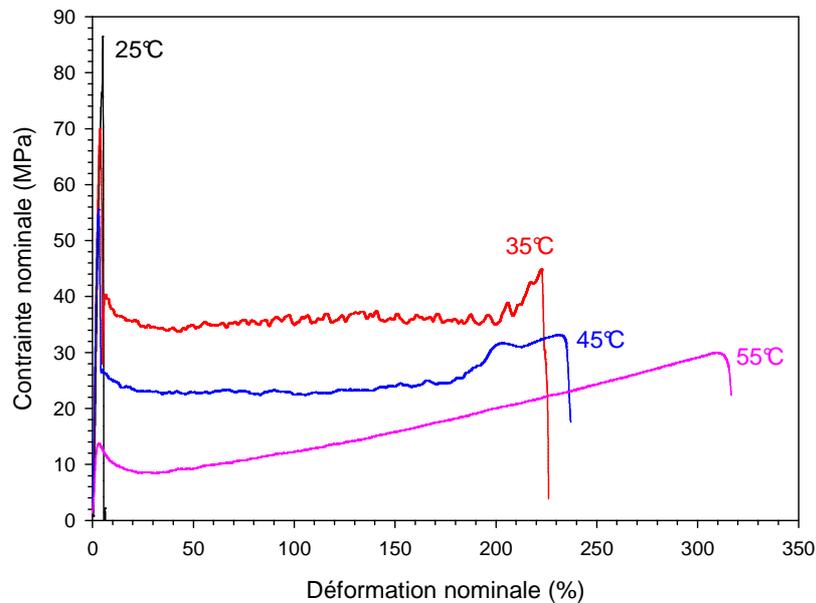
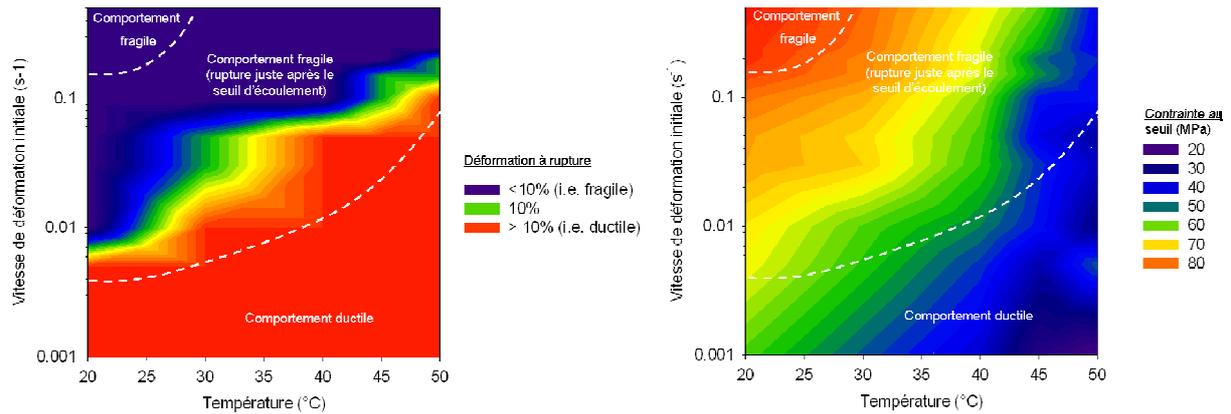


Fig IV.2.1 : Courbes contraintes-déformations nominales du PLA étiré à  $T < T_g$  pour  $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$

Le comportement mécanique du PLA en fonction de la température, présenté sur la figure IV.2.1, montre qu'à 25°C le matériau a un comportement de type fragile alors que, pour des températures d'étirage supérieures à 25°C, ce comportement devient ductile comme en témoignent les taux de déformation plastique importants atteints. Cette transition fragile-ductile du PLA sera discutée dans la suite du manuscrit (chap IV.3). Dans la gamme de température où le matériau est ductile, on observe un « crochet » de traction qui correspond à la formation d'une striction, c'est-à-dire à une localisation de la déformation sur l'éprouvette. Après la propagation de la striction, un bref stade de durcissement est observé avant la rupture de l'éprouvette. Dans le cas d'une déformation effectuée à 35°C, des oscillations de contraintes apparaissent sur la courbe de traction. Ces dernières ne sont pas liées à des problèmes expérimentaux mais correspondent à un processus de déformation particulier qui sera décrit plus en détail et discuté dans la suite du manuscrit (chap V.1).

Afin de mieux caractériser le comportement mécanique du PLA, et plus particulièrement la transition fragile-ductile, nous avons réalisé une étude systématique en fonction de la température d'étirage et de la vitesse de sollicitation initiale. La figure IV.2.2 présente l'allongement à rupture ainsi que la contrainte au seuil d'écoulement mesurés pour différents couples vitesse/température de déformation.



(a) (b)  
 Fig IV.2.2 : (a) allongement à rupture et (b) contrainte au seuil mesurées pour différentes conditions de sollicitation

Comme le montre cette figure, il existe une équivalence entre la température et la vitesse de sollicitation, impliquant en particulier un décalage de la température de transition ductile-fragile selon les conditions de sollicitation. En particulier, trois domaines de comportement peuvent être mis en évidence :

- à basse vitesse et basse température : domaine où la rupture de l'échantillon survient dans le domaine viscoélastique du matériau (*i.e.* avant le seuil d'écoulement).
- aux vitesses et températures intermédiaires : domaine où la rupture du matériau survient juste après le seuil d'écoulement (durant l'amorçage de la striction).
- aux basses vitesses et/ou hautes températures : domaine où l'échantillon est ductile et où des taux de déformation plastique importants sont atteints.

### IV.2.b) Etude de l'évolution structurale

Les échantillons déformés à différentes températures ont été analysés par diffraction des rayons X afin de caractériser l'évolution structurale. Etant donné que pour  $T < T_g$  la déformation se fait par propagation d'une instabilité plastique, seules les zones où la striction s'est propagée ont été analysées. La déformation locale dans la striction, mesurée *ex-situ*, est stable durant la propagation, puis augmente durant le stade de consolidation qui lui succède jusqu'à la rupture. Le taux de déformation varie de 130% à 200% suivant les conditions de sollicitation. Les clichés obtenus pour  $\epsilon \geq 160\%$  sont similaires à ceux obtenus précédemment lors de l'étirage d'échantillons à des températures voisines de  $T_g$ , et indiquent qu'une phase mésomorphe est induite lors de la déformation d'échantillons sous  $T_g$ . Un exemple est illustré sur la figure IV.2.3 sur laquelle est rapporté le cliché WAXS obtenu pour un échantillon déformé à 45°C de  $\epsilon \approx 160\%$ .

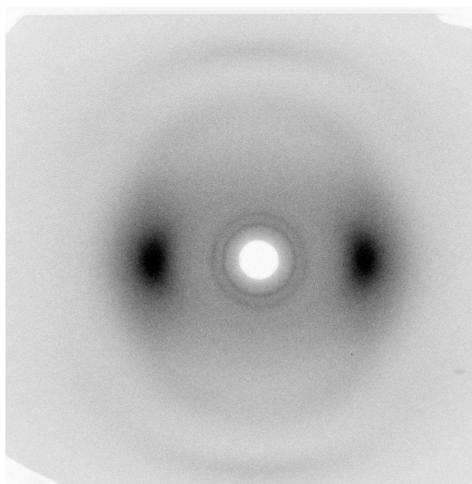


Fig IV.2.3 : Clichés WAXS obtenu pour un échantillon déformé à 45°C (taux de déformation local :  $\approx 160\%$ , axe de sollicitation vertical)

L'évolution du taux de phase mésomorphe a été suivie lors d'essais *in-situ*. Les résultats obtenus pour un échantillon déformé à une température de 45°C sont présentés sur la figure IV.2.4. L'analyse des données montre que la phase mésomorphe est induite durant la déformation, à partir d'une déformation nominale de 65%, ce qui peut paraître surprenant par rapport à ce qui a été précédemment observé *ex-situ*. Cela s'explique par le fait qu'à cette température d'étirage la déformation du matériau se fait de manière hétérogène ce qui implique que, pour ces expériences, la déformation nominale n'a pas de sens et ne rend pas compte de la déformation réelle de la zone analysée.

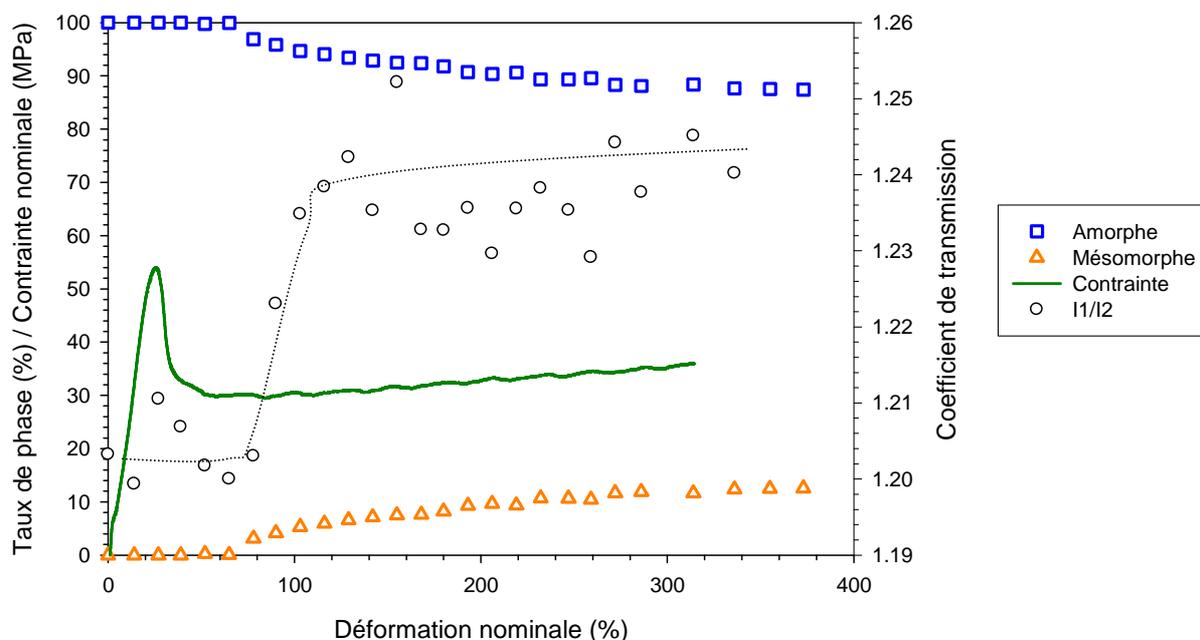


Fig IV.2.4 : Evolution des taux de phase, de la contrainte nominale et du coefficient de transmission en fonction de la déformation nominale du PLA déformé à 45°C à une vitesse de déformation initiale  $\dot{\varepsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$

Ces données ont donc été mises en parallèle avec le coefficient de transmission qui rend compte des variations d'épaisseur durant l'expérience, et donc de la déformation de la zone analysée. La comparaison de ces deux types de données montre que le taux de phase mésomorphe augmente avec le taux de déformation pour atteindre une valeur maximale d'environ 10%. Le même comportement a été observé quelle que soit la température d'étirage dans la gamme de température où le matériau est ductile.

Nous avons ensuite cherché à caractériser les échantillons déformés sous Tg. L'analyse DSC d'un échantillon déformé à 45°C de  $\epsilon_1 \approx 200\%$  est similaire à celui obtenu précédemment dans le cas des échantillons étirés juste au dessus de leur température de transition vitreuse (Fig IV.2.5).

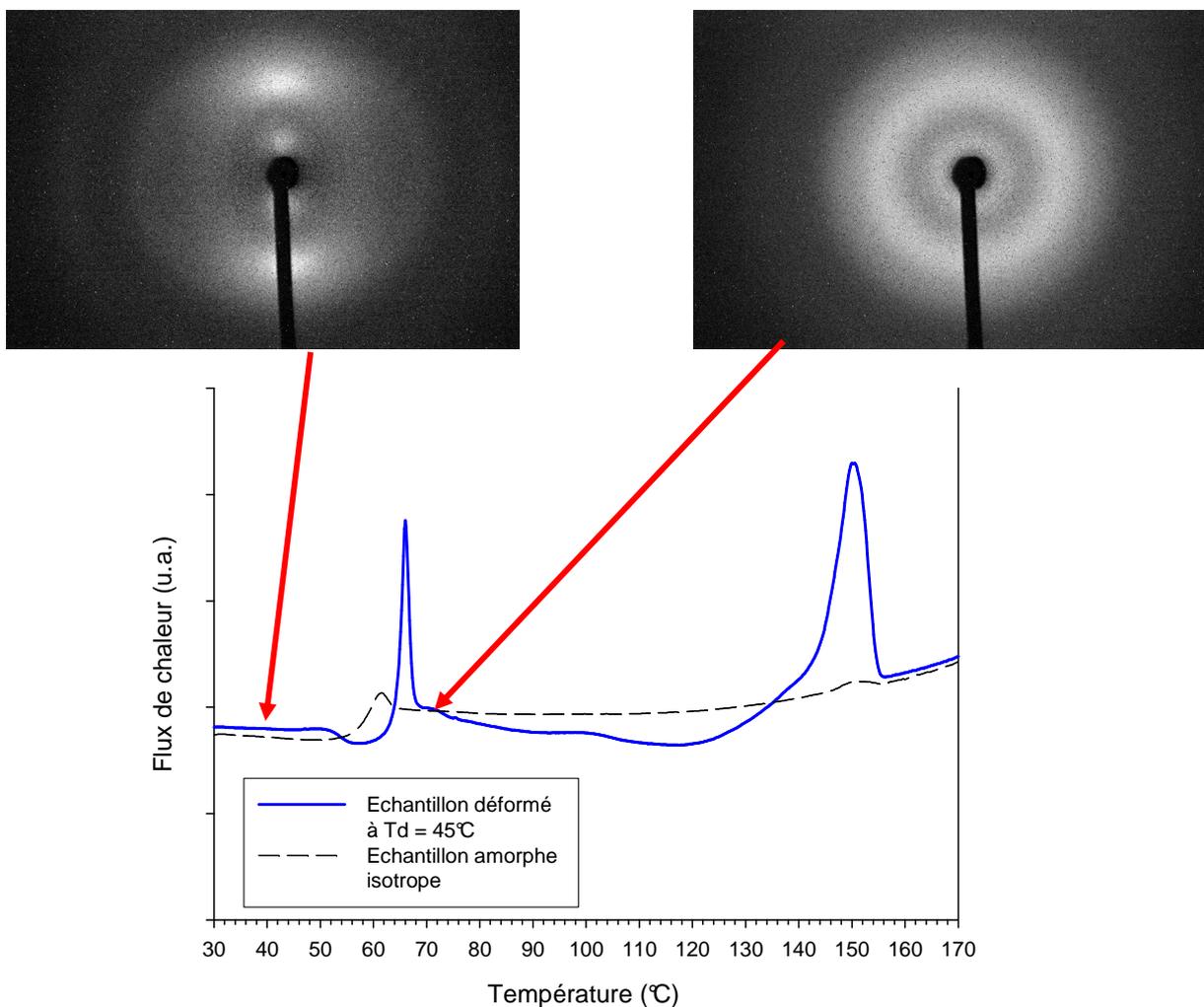


Fig IV.2.5 : Thermogramme DSC d'un échantillon déformé de 200% à 45°C et clichés WAXS pris avant et après la transition vitreuse (la courbe en pointillés correspond à l'échantillon amorphe isotrope)

Comme précédemment, on observe un endotherme au passage de la transition vitreuse suivi d'un large exotherme indiquant qu'une cristallisation froide se produit sur une gamme de température très large. Cet exotherme est suivi d'un endotherme résultant de la fusion des cristaux créés pendant la chauffe. Les valeurs quasi-identiques des énergies de fusion et de

crystallisation indiquent que le matériau déformé ne contient initialement pas de phase cristalline. Le cliché obtenu pour l'échantillon chauffé juste après l'endotherme est caractéristique de celui d'un amorphe isotrope. Ceci vérifie l'attribution faite précédemment de cet endotherme à la fusion de la phase mésomorphe induite durant la déformation.

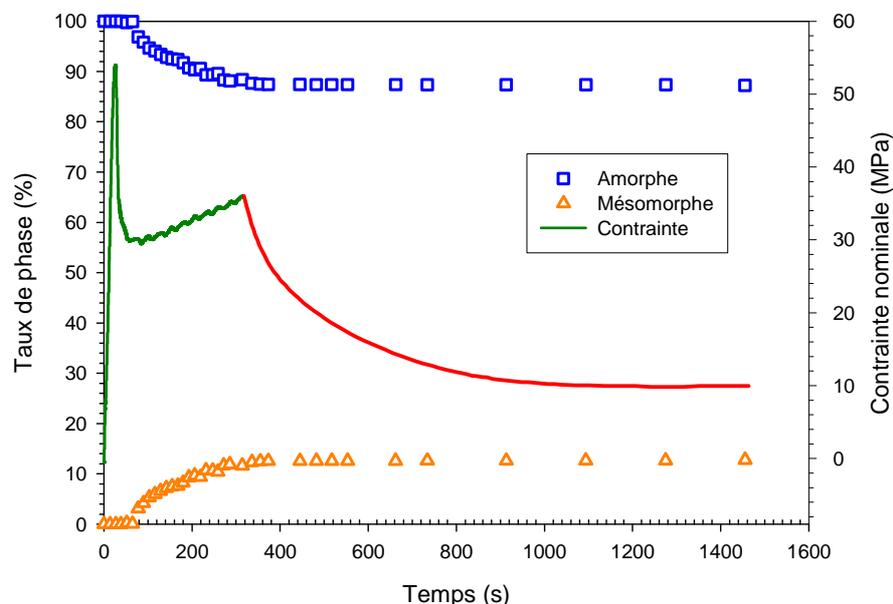
Il est à noter également sur ces thermogrammes une diminution du  $C_p$  du matériau juste avant la transition vitreuse et le pic endothermique à 70°C. Cette observation a déjà été rapportée pour d'autres polymères étirés. En particulier, David et al. et al. ont, dans le cas d'un PS étiré [Davi1], attribué le phénomène au recouvrement de la composante anélastique de la déformation.

### **IV.2.c) Etude de la phase mésomorphe du PLA**

En complément de cette étude structurale, nous nous sommes attachés à caractériser la phase mésomorphe du PLA, son mécanisme d'apparition, sa stabilité ainsi que sa structure.

#### IV.2.c.i) Stabilité de la phase mésomorphe

Pour cela, l'évolution structurale d'un échantillon déformé à 45°C de  $\epsilon_n \approx 350\%$  a été suivie *in-situ* lors d'un essai de relaxation à 45°C (Fig IV.2.6.a) et lors d'une chauffe à  $T > T_g$  (Fig IV.2.6.b).



(a)

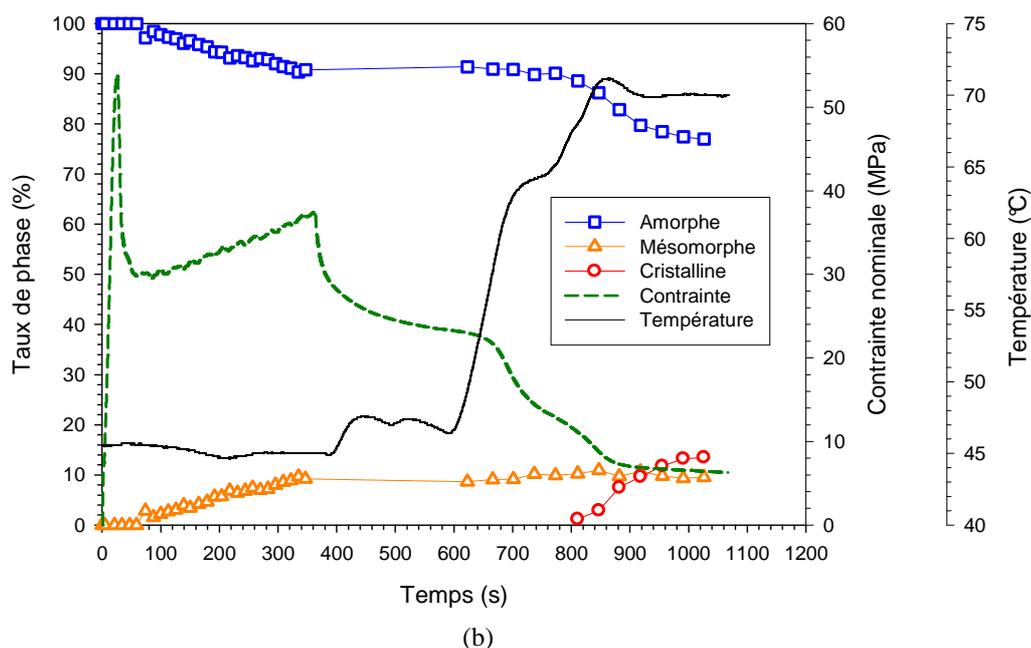


Fig IV.2.6 : Evolution des taux de phase et de la contrainte nominale en fonction du temps (a) lors d'un essai de relaxation à 45°C et (b) lors de la chauffe de l'échantillon

Concernant l'essai de relaxation, la figure montre le développement graduel de la phase mésomorphe durant l'étirage puis sa stabilisation durant toute la durée de la relaxation. Ce résultat témoigne du caractère stable de la phase mésomorphe qui peut-être attribué à la création d'interactions inter-chaînes.

Concernant le comportement du matériau lors que la chauffe (Fig IV.2.6.b), aucune évolution structurale n'est observée après arrêt de l'essai de traction tant que la température reste inférieure à 70°C. Par contre, on assiste à une cristallisation dès lors que la température atteint 70°C. Durant cette cristallisation, on n'observe pas de changement notable du taux de phase mésomorphe, et la phase cristalline semble se former directement à partir de la phase amorphe.

Ce résultat semble indiquer que la phase mésomorphe est une véritable phase stable et pas un simple état transitoire précurseur de la cristallisation du PLA. En effet, dans le cas contraire on aurait pu s'attendre à ce que le développement de la phase cristalline se fasse au détriment de la phase mésomorphe.

Afin de juger de l'influence de l'orientation des chaînes macromoléculaires sur la stabilité de la phase mésomorphe, nous avons procédé à des mesures de rétraction des échantillons étirés dans l'état mésomorphe. Pour cela, la recouvrance de la déformation a été mesurée suite à une étape de chauffe jusqu'à une température de 80°C, c'est-à-dire juste après l'endotherme.

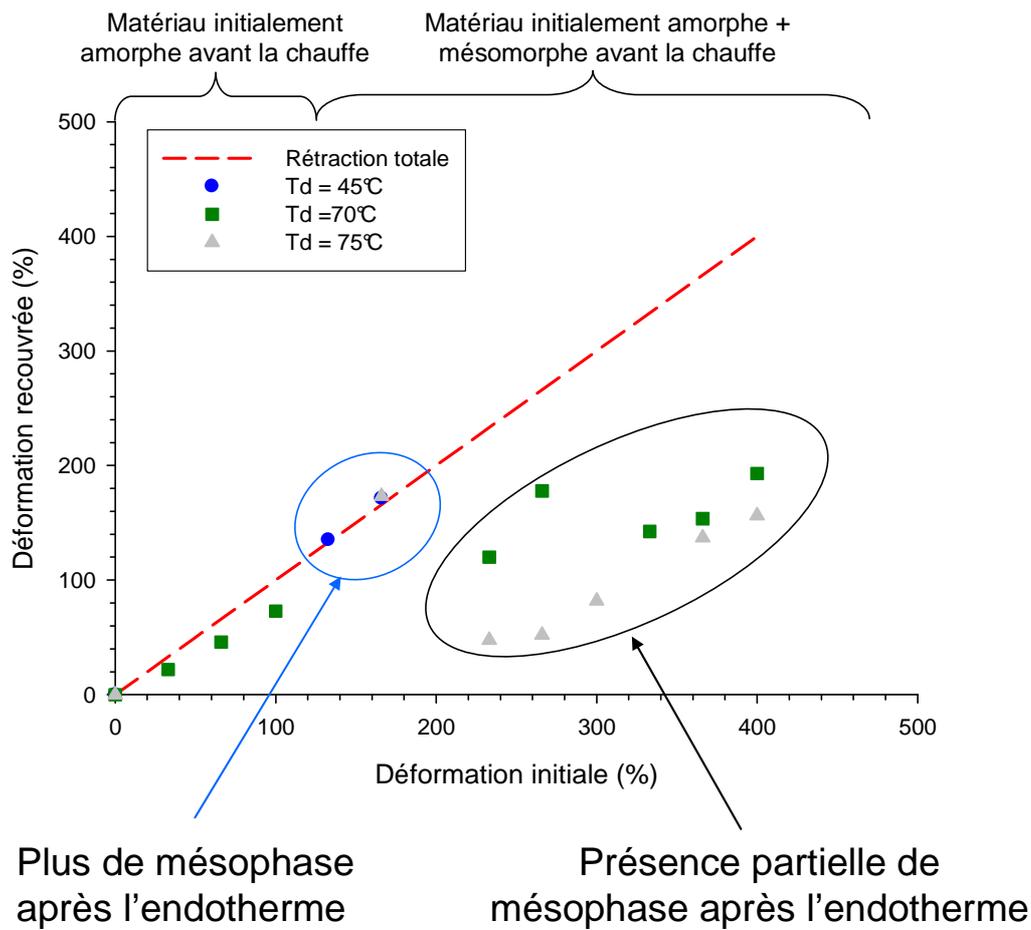


Fig IV.2.7 : Recouvrance de la déformation à 80°C en fonction de la déformation initiale pour des échantillons déformés à différentes températures

Deux types de comportement peuvent être mis en évidence à partir des résultats de la figure IV.2.7. Pour les échantillons déformés sous  $T_g$ , ou pour les échantillons déformés à de faibles taux juste au dessus de  $T_g$ , on observe une rétraction totale de l'échantillon. Au contraire, pour les échantillons déformés juste au dessus de  $T_g$  à des taux supérieurs à 230% la rétraction de l'échantillon n'est que partielle. L'analyse couplée en WAXS de ces échantillons a révélée que lorsque la rétraction est totale, il n'existe plus aucune trace de phase mésomorphe alors que celle-ci est encore bien présente lorsque la rétraction n'est pas totale.

Il ressort de ces résultats, d'une part, que la phase mésomorphe est intimement liée à l'orientation du matériau par la nécessité d'alignement des chaînes parallèles les unes aux autres sur de petits volumes. D'autre part, le caractère total ou partiel de la rétraction est dû au fait qu'une cristallisation se produit ou pas durant la rétraction. En effet, une cristallisation froide durant la rétraction crée des nœuds physiques qui permettent de figer la structure et ainsi d'en conserver l'orientation.

Un corollaire de la stabilité thermodynamique de la phase mésomorphe est sa cohésion. Le comportement thermomécanique doit permettre d'accéder à des informations précieuses. Pour cela des échantillons étirés de différents taux à 70°C ont été analysés en DMA.

L'évolution du module de perte  $E''$  en fonction de la température pour des échantillons déformés est présentée sur la figure IV.2.8. La présence d'une phase mésomorphe au sein du matériau augmente la température de relaxation principale. De plus, on peut noter que le maximum de  $E''$  pour les échantillons étirés et amorphes est très semblable à celui de l'amorphe non étiré. A contrario, le maximum de  $E''$  s'étale sur un plus grand domaine de température lorsqu'une mésophase est présente. Il ne s'agit donc pas d'un simple décalage de la relaxation principale mais de la création d'une zone cohésive qui élargit la distribution des temps de relaxation.

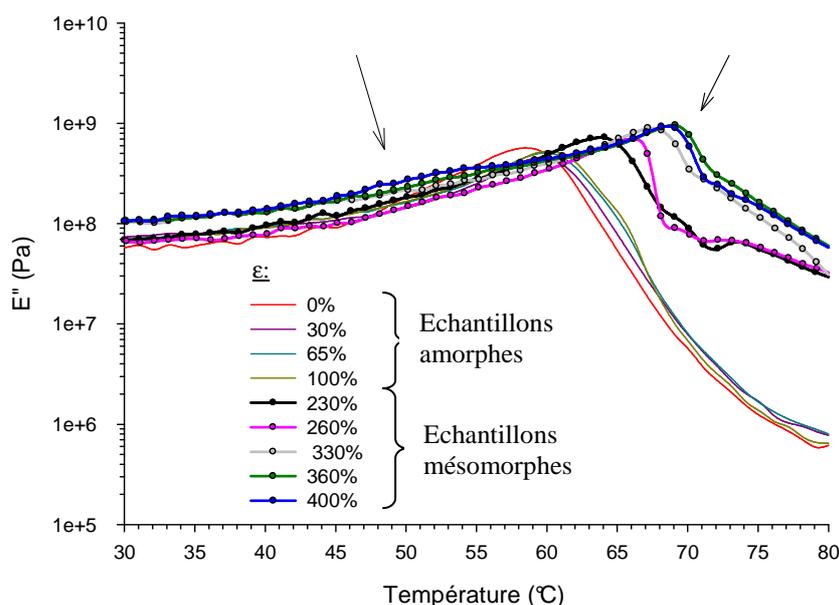


Fig IV.2.8 : Evolution du module de perte  $E''$  en fonction de la température pour des échantillons déformés à 70°C de différents taux

Nous avons ensuite cherché à évaluer quelle était l'influence de la phase mésomorphe sur les propriétés du matériau. Pour cela, nous avons analysé les propriétés mécaniques à température ambiante d'un PLA déformé à 70°C. La figure IV.2.9.a rappelle l'évolution du facteur d'orientation  $P_2$  de la phase amorphe en fonction de la déformation, calculé à partir des clichés WAXS. Comme le montre cette figure,  $P_2$  varie linéairement avec l'augmentation de la déformation.

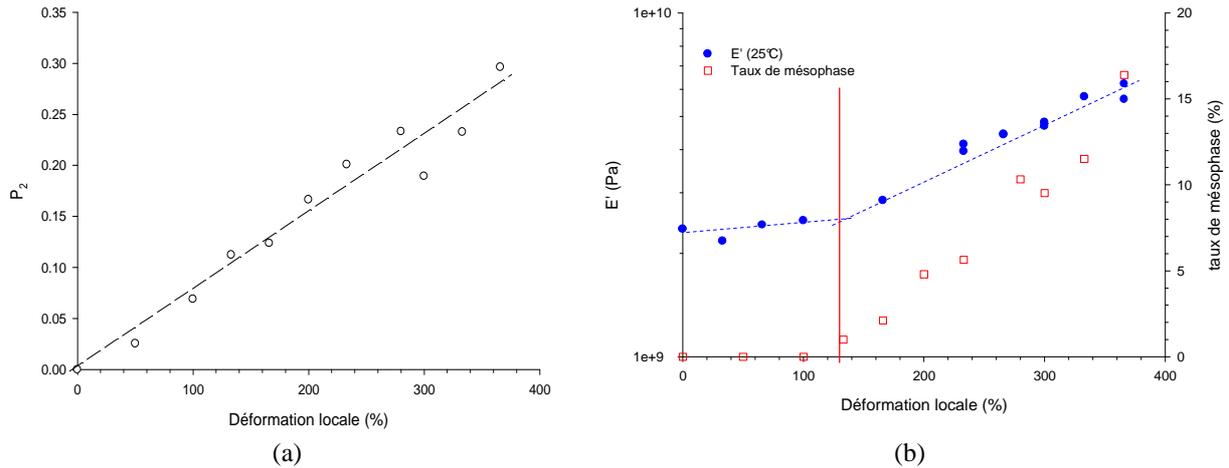


Fig IV.2.9) (a) évolution du facteur d'orientation  $P_2$  en fonction de la déformation pour  $T_d = 70^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$  et (b) évolution du module de conservation  $E'$  à  $25^\circ\text{C}$  en fonction du taux de déformation pour des échantillons de PLA pré-déformés à  $70^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$

Sur la figure IV.2.9.b sont rapportées l'évolution du module de conservation  $E'$  mesuré à  $25^\circ\text{C}$  en fonction du taux de déformation pour des échantillons préalablement déformés à  $70^\circ\text{C}$ , ainsi que l'évolution du taux de phase mésomorphe en fonction du taux de déformation. Il apparaît que, dans la gamme de déformation pour lesquelles l'échantillon est amorphe (*i.e.*  $0 \leq \epsilon_l \leq 130\%$ ),  $E'$  augmente légèrement avec l'augmentation de la déformation, ce phénomène pouvant être attribué à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction de sollicitation. Par contre, pour  $\epsilon_l \geq 130\%$ , *i.e.* pour un échantillon mésomorphe, le module  $E'$  augmente significativement avec la déformation. Cette augmentation de  $E'$  semble liée à l'augmentation du taux de phase mésomorphe.

Afin de s'assurer que cette augmentation du module de conservation est bien liée à la présence de la phase mésomorphe et non pas uniquement à l'orientation des chaînes, nous avons comparé l'évolution du module de conservation à  $25^\circ\text{C}$  d'échantillons de PLA et de polycarbonate (PC) pré-déformés à chaud afin d'orienter les chaînes macromoléculaires. Le polycarbonate a été choisi car, d'une part ce polymère ne cristallise pas sous étirage, et d'autre part, car sa masse entre enchevêtrement est faible et donc l'effet de l'orientation des chaînes sur le module d'autant plus marqué.

Les échantillons de PC ont été déformés dans les mêmes conditions que les échantillons de PLA à savoir  $T_d = T_g + 10^\circ\text{C}$  et  $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure IV.2.10.

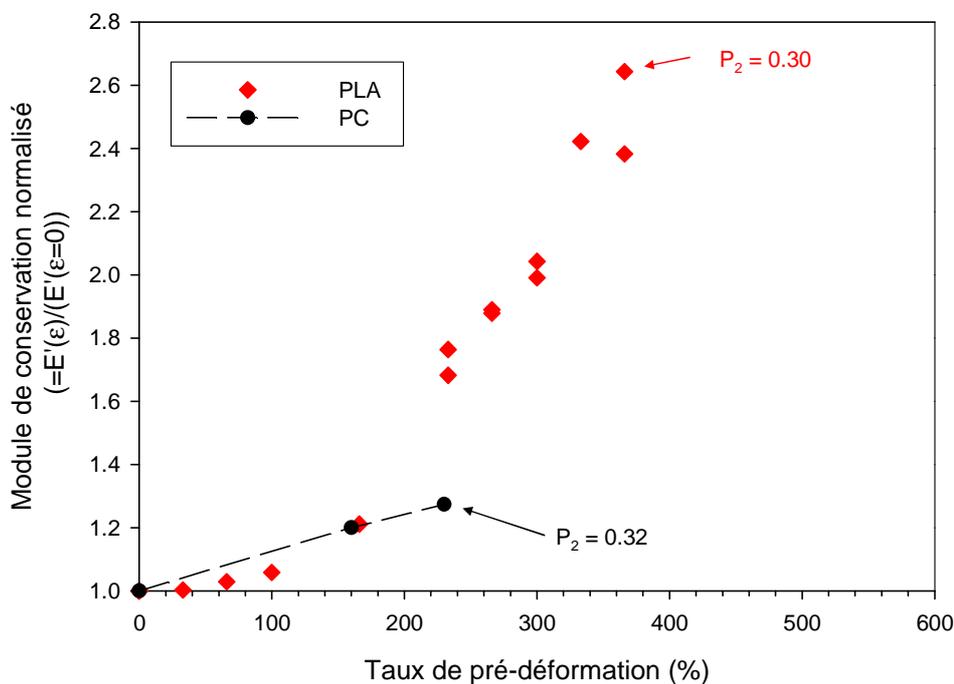
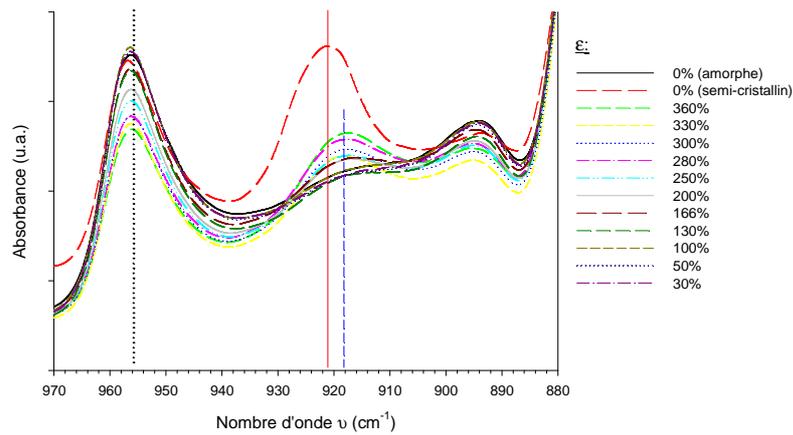


Fig IV.2.10 : Evolution du module normalisé  $E'$  à 25°C pour des échantillons de PLA et de PC pré-déformés de différents taux

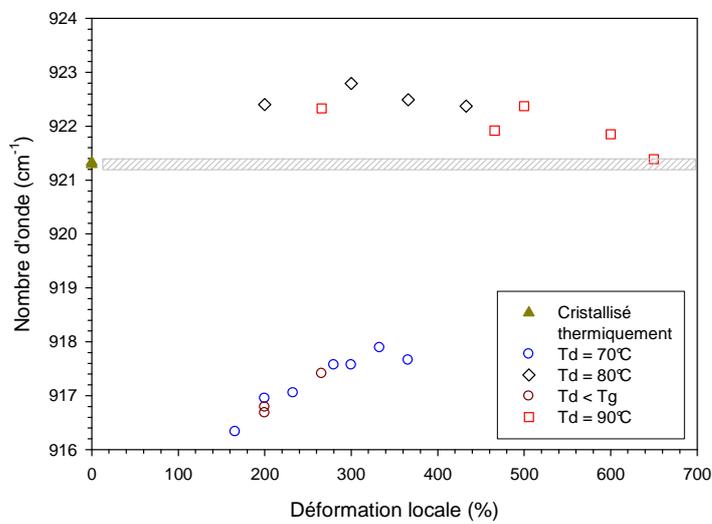
Il apparaît clairement sur cette figure qu'à taux d'orientation équivalent, le module élastique du PLA est nettement plus élevé que celui du PC. On peut donc en conclure que l'augmentation du module avec la déformation à température ambiante pour les échantillons mésomorphes est majoritairement due à la présence de la phase mésomorphe. Ce dernier point souligne là encore le caractère cohésif de cette phase d'ordre intermédiaire.

#### [IV.2.c.ii\) Structure de la phase mésomorphe](#)

Dans cette partie nous allons tenter de préciser la structure de la phase mésomorphe. L'analyse par IRTF des échantillons partiellement mésomorphes, quelles que soient les conditions dans lesquelles cette phase a été induite, révèle l'apparition d'une bande de vibration située vers  $917\text{cm}^{-1}$ , dont l'intensité augmente avec  $\epsilon$ , comme l'illustre la figure IV.2.11.a. Parallèlement, la diminution de l'intensité du pic situé à  $955\text{cm}^{-1}$ , attribuée à une contribution purement amorphe [Zhan2], indique que le taux de phase amorphe au sein du matériau diminue avec l'augmentation du taux de déformation. Du fait de l'absence de cristal, la bande à  $917\text{cm}^{-1}$  peut-être en toute logique attribuée à la phase mésomorphe dont le taux augmente avec la déformation.



(a)



(b)

IV.2.11 : (a) spectres IRTF obtenus pour des échantillons déformés à 70°C de différents taux & (b) évolution de la position du pic de vibration attribué à la phase mésomorphe et à la phase cristalline en fonction du taux de déformation locale

Par ailleurs, cette bande de vibration à  $917\text{ cm}^{-1}$  est voisine de la bande de vibration située à  $921 - 922\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la conformation  $10_3$  de la chaîne macromoléculaire dans la phase cristalline. Par conséquent, cette nouvelle bande peut être attribuée à un mode de vibration des chaînes de la phase mésomorphe qui sont dans une conformation hélicoïdale semblable à celle rencontrée dans le cristal. La position de cette bande de vibration à un nombre d'onde légèrement inférieur à la bande de vibration cristalline suggère que le balancement du groupement méthyle est plus facile dans la phase mésomorphe que dans le cristal compte tenu que l'énergie de vibration est de la forme  $h\nu$  ( $h$  = constante de Planck et  $\nu$  = nombre d'onde).

Concernant l'évolution du nombre d'onde de cette bande de vibration avec la déformation rapportée sur la figure IV.2.11.b, elle peut avoir diverses origines. Il peut s'agir d'une évolution de la structure via une modification des distances inter-chaînes ou un changement conformationnel mais également d'un effet des contraintes internes d'origine thermomécanique. Il nous est donc impossible de conclure à ce stade de l'étude.

Les résultats obtenus en IRTF permettent de mettre en évidence l'existence d'une bande caractéristique de la phase mésomorphe dont la position laisse penser que les chaînes macromoléculaires de cette phase adoptent une conformation hélicoïdale proche de celle du cristal. Néanmoins, ces résultats ne permettent pas à eux seuls de décrire précisément la structure mésomorphe. C'est ce qui a motivé l'analyse détaillée des clichés de diffraction en vue d'obtenir une caractérisation à l'échelle atomique, mais également à l'échelle mésoscopique.

Dans cette partie, la structure de la phase cristalline induite mécaniquement sera également analysée.

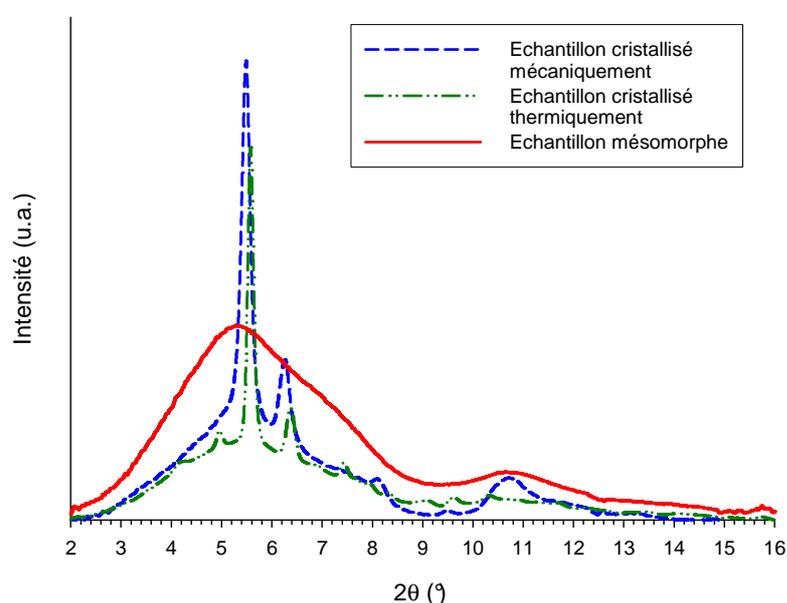


Fig IV.2.12 : Comparaison des profils d'intensité d'échantillons : cristallisé thermiquement, cristallisé mécaniquement et mésomorphe ( $\lambda = 0.51 \text{ \AA}$ )

Une première analyse qualitative basée sur la comparaison des profils d'intensités intégrés pour un échantillon cristallisé thermiquement, un échantillon cristallisé mécaniquement et un échantillon mésomorphe, montre que les halos de diffraction de la phase mésomorphe sont dans la même région angulaire que certains pics de la phase cristalline.

La position du maximum d'intensité du premier halo de la phase mésomorphe est située à un angle légèrement inférieur à celui de la phase cristalline. ( $2\theta \approx 5.4^\circ$  contre  $2\theta \approx 5.6^\circ$ ). Dans la maille cristalline ce pic correspond aux plans (110) et (200) c'est-à-dire aux plans principaux passant par les axes de chaînes. Dans la phase mésomorphe le halo mésomorphe apparaît à l'équateur du diagramme de diffraction ce qui signifie qu'il correspond également aux distances entre les chaînes macromoléculaires. Le déplacement vers les petits angles du maximum du halo mésomorphe par rapport à la raie cristalline signifie donc que les chaînes macromoléculaires de la phase mésomorphe sont en moyenne légèrement plus éloignées les

unes des autres que dans le cristal. La distance inter-chaîne étant principalement fonction de l'ordre latéral, dans le cas de la phase mésomorphe, celui-ci n'est pas optimal mais suffisant pour permettre aux chaînes d'être relativement proches.

Concernant le second halo de la phase mésomorphe, celui-ci se situe à la même position que la raie (0 0 10) dans la phase cristalline induite mécaniquement  $2\theta \approx 10.7^\circ$ . Les plans (0 0 10) sont ceux qui contiennent le carbone asymétrique des chaînes et traduisent la périodicité de la chaîne. Pour la phase mésomorphe, le halo est observé en position méridienne et correspond donc à une périodicité intra-chaîne de valeur quasi-identique à celle du cristal. Cela confirme l'hypothèse précédente que la conformation des chaînes de la phase amorphe est semblable à celle rencontrée dans le cristal.

Afin de quantifier ces éléments, les distances inter et intra-chaînes ont été calculées à partir de la position des pics et sont rapportées dans le tableau IV.2.1. Les distances théoriques ont été calculées à partir de la description de la structure  $\alpha$  donnée par Sasaki et al. [Sasa1]

	Théorie (Å)	Cristal thermique PLA4042D (Å)	Cristal mécanique (Å)	Mésophase (Å)
Distance inter-chaînes Plans (110)/(200)	5.3	5.31	5.39	5.48
Distance intra-chaînes Plans (0010)	2.88	2.87	2.83	2.83

Tableau IV.2.1 : Distances inter et intra-chaînes selon la phase considérée

Les données de ce tableau confirment l'analyse qualitative précédente. Le très bon accord entre les données théoriques et expérimentales confirme que le cristal obtenu thermiquement est de forme  $\alpha$  avec une hélice de pas  $10_3$ , et que la structure cristalline induite mécaniquement est différente de celle obtenue thermiquement. En particulier, la différence observée au niveau des distances intra-chaîne laisse penser que le pas d'hélice est légèrement différent pour les deux structures.

La taille des domaines cohérents pour les différentes phases a également été calculée à l'aide de la loi de Debye-Scherrer.

	Cristal thermique (nm) (1h à 120°C)	Cristal mécanique (nm) ( $\epsilon = 400\%$ Td = 75°C)	Mésophase (nm) ( $\epsilon = 300\%$ Td = 65°C)
Taille du domaine cohérent inter-chaînes (selon (110)&(200))	22	11	2
Taille du domaine cohérent intra-chaînes (Selon (0 0 10))	9	3.6	1.4

Tableau IV.2.2 taille des domaines cohérents en fonction de la phase

La taille des domaines cohérents est plus petite pour un cristal induit mécaniquement que pour un cristal induit thermiquement. Cela est dû au fait que lors de la cristallisation thermique les chaînes disposent d'une assez grande liberté dans le fondu pour s'organiser sur de larges domaines. Dans le processus de cristallisation induite mécaniquement, les chaînes bénéficient certes d'une orientation favorable, mais les contraintes mécaniques réduisent considérablement leurs degrés de liberté limitant ainsi l'extension de l'ordre à la fois transverse et longitudinal.

Pour la phase mésomorphe on peut voir que la taille du domaine cohérent entre les chaînes, de l'ordre de 2nm, est très inférieure à celles observées pour les cristaux. Cette valeur correspond à un ordre local impliquant 4 à 5 chaînes macromoléculaires contre environ 35 chaînes pour le cristal thermique. D'autre part la taille du domaine cohérent longitudinal pour la phase mésomorphe est de l'ordre de 1.4 nm, c'est-à-dire de l'ordre de 5 monomères. Cette valeur est deux fois plus petite que le paramètre c de la maille cristalline qui vaut 2.88 nm ce qui constitue une raison pour laquelle aucune cristallisation n'est observée lors de l'étirage à 65°C.

A partir de l'ensemble de ces résultats, il est donc de donner une représentation schématique de la structure de la phase mésomorphe (Fig IV.2.13)

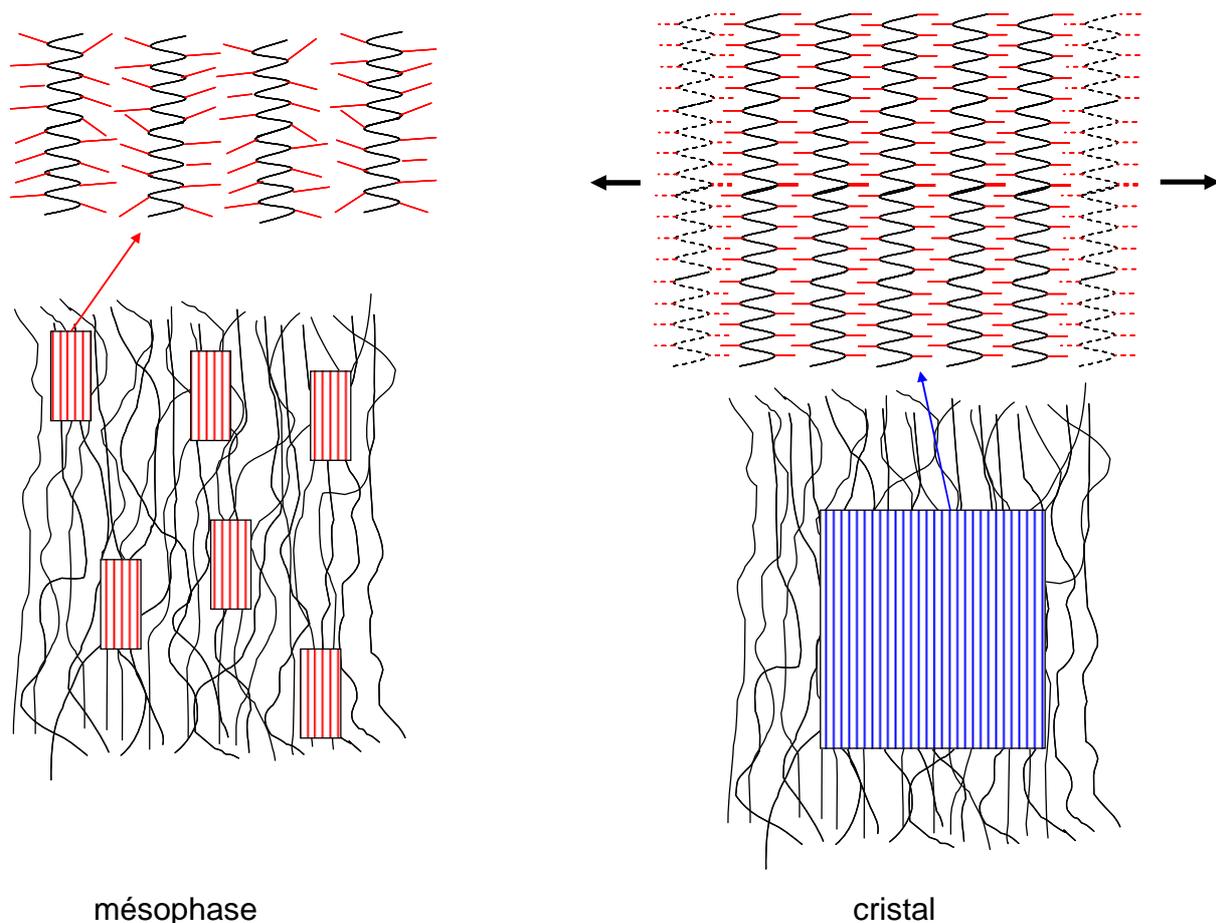


Fig IV.2.13 : Représentation schématique de la structure de la phase mésomorphe

#### IV.2.c.iii) Origine de la formation d'une phase mésomorphe

Mulligan et al. ont observé la formation d'une phase mal ordonnée lors de l'étirage du PLA de composition quelque peu différente du PLA de cette étude. Ces auteurs ont suggéré que l'origine de cette phase se trouvait dans la faible mobilité moléculaire aux températures juste au dessus de  $T_g$ , qui empêche l'arrangement latéral des chaînes nécessaire à la cristallisation. En effet, les données du tableau IV.2.2 indiquent que l'ordre latéral dans la mésophase est limité à de courtes distances.

Les résultats obtenus à partir de l'analyse *ex-situ* à  $0.04 \text{ s}^{-1}$  ainsi que ceux obtenus à partir de l'analyse *in-situ* effectuée à  $0.01 \text{ s}^{-1}$  ont été comparés avec ceux de Mulligan et al. qui ont défini des domaines d'existence des phases mésomorphe et cristalline en fonction des conditions d'étirage. L'ensemble des résultats est reporté sur la figure IV.2.14.

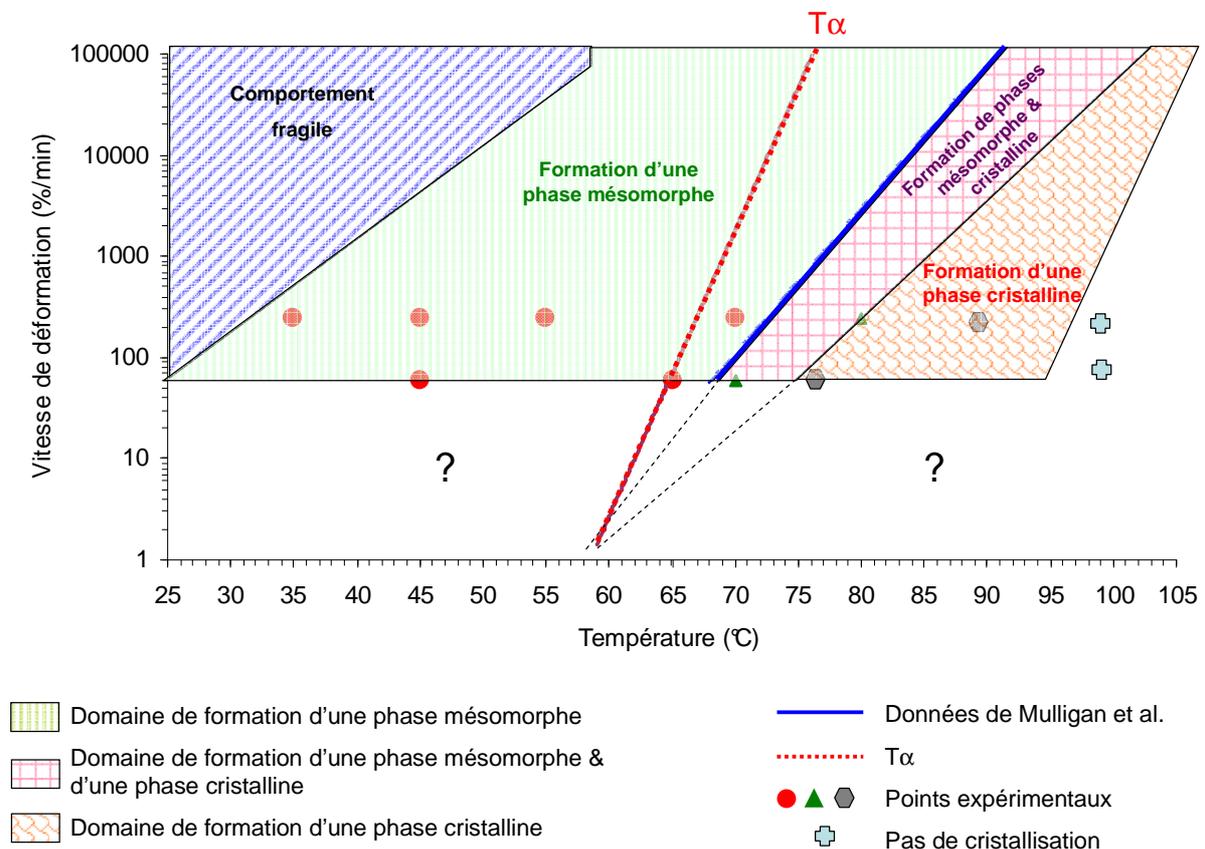


Fig IV.2.14 : Phase induite par déformation en fonction des conditions de sollicitation

On observe un bon accord entre les données de la littérature et celles obtenues dans cette étude. De plus, nos propres données mettent en évidence une zone de transition où une phase mésomorphe et une phase cristalline peuvent exister.

Mulligan et al. ont proposé que la formation de cette phase mésomorphe est due au manque de « *adequate relaxations* », en d'autres mots, à un manque de mobilité moléculaire.

Néanmoins, à l'heure actuelle, il n'existe aucune donnée expérimentale permettant de vérifier cette hypothèse.

Afin de juger du degré de mobilité moléculaire aux températures des essais de déformation, les échantillons amorphes ont été analysés en mécanique dynamique. Afin de comparer essais mécaniques et essais dynamiques, il est nécessaire d'ajuster la fréquence des seconds à la vitesse des premiers. La figure IV.2.15 schématise la déformation appliquée à un échantillon en fonction du temps lors d'un essai de DMA. Ce schéma montre que durant  $\frac{1}{4}$  de période l'échantillon est déformé de  $\varepsilon$ . Il est donc possible de définir une vitesse de déformation moyenne  $\langle \dot{\varepsilon} \rangle = 4.\varepsilon.f$  lors de l'essai de DMA.

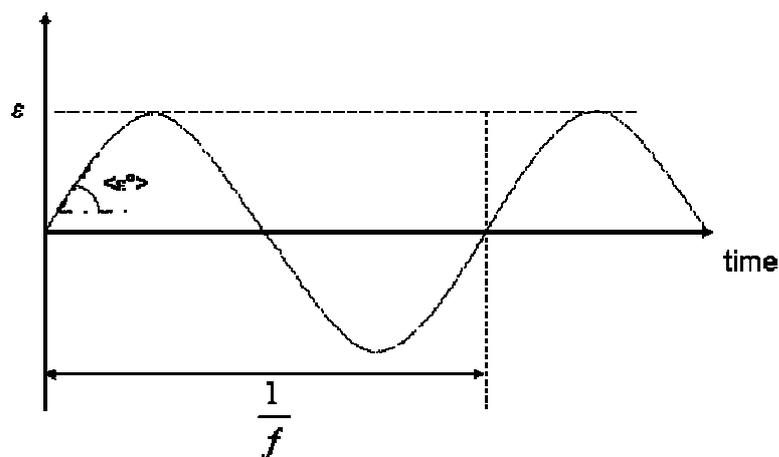


Fig IV.2.15 : Evolution de la déformation appliquée en fonction du temps lors d'un essai de DMA

Ainsi, la fréquence de 10 Hz a été utilisée en DMA pour comparaison avec la traction monotone à  $0.04 \text{ s}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure IV.2.16.

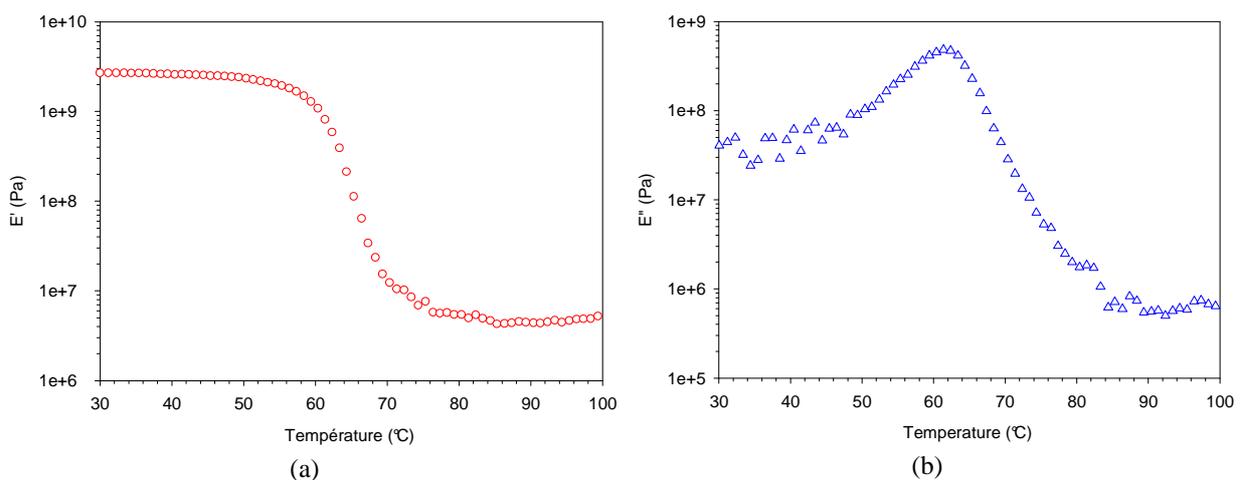


Fig IV.2.16 : (a) évolution du module de conservation  $E'$  et (b) du module de perte  $E''$  en fonction de la température ( $f = 10 \text{ Hz} \Leftrightarrow \langle \dot{\varepsilon} \rangle \approx 0.04 \text{ s}^{-1}$ )

Les résultats montrent que l'état caoutchoutique du PLA, pour lequel toutes les mobilités moléculaires sont activées, n'est atteint que vers  $90^\circ\text{C}$  au vu des valeurs plateau de

$E'$  et  $E''$ . C'est précisément à cette température que la cristallisation seule est induite durant l'étirage. Cela montre clairement que ce phénomène n'est possible que si l'ensemble des mobilités moléculaires est activé au sein du matériau.

Par contre, dans le domaine 65-70°C favorable à la formation de la phase mésomorphe, on observe que la composante dissipative est encore très élevée bien que le matériau soit (quasiment) à l'état caoutchoutique comme en témoigne la valeur du module élastique. Cela signifie que les mobilités moléculaires ne sont pas totalement activées, en particulier celles correspondant aux temps de relaxation longs. Les mouvements moléculaires coopératifs à moyennes et grandes distances, correspondants à ces temps longs semblent être indispensables à la formation d'une phase cristalline qui demande une organisation des chaînes à grande distance. Nous avons là une confirmation de l'hypothèse de Mulligan et al. que la structuration du PLA durant l'étirage est en grande partie gouvernée par des aspects de mobilité moléculaire.

Par ailleurs, une corrélation entre structure induite mécaniquement et temps de relaxation des chaînes macromoléculaires a déjà été suggérée par Mahendrasingam et al. dans le cas du PET [Mahe1]. Ces auteurs ont montré que lorsque la vitesse d'étirage était plus grande que les vitesses de rétraction des chaînes, la cristallisation induite ne pouvait se produire qu'après l'essai de déformation, durant la relaxation de l'échantillon. Dans le cas contraire, une cristallisation induite était observée durant l'étirage (cf fig IV.2.17).

Dans cette étude les auteurs ont également montré que le temps de reptation des chaînes gouvernait la cristallisation induite, en particulier que la cristallisation induite n'était possible que pour des vitesses de sollicitation supérieures au temps de reptation des chaînes.

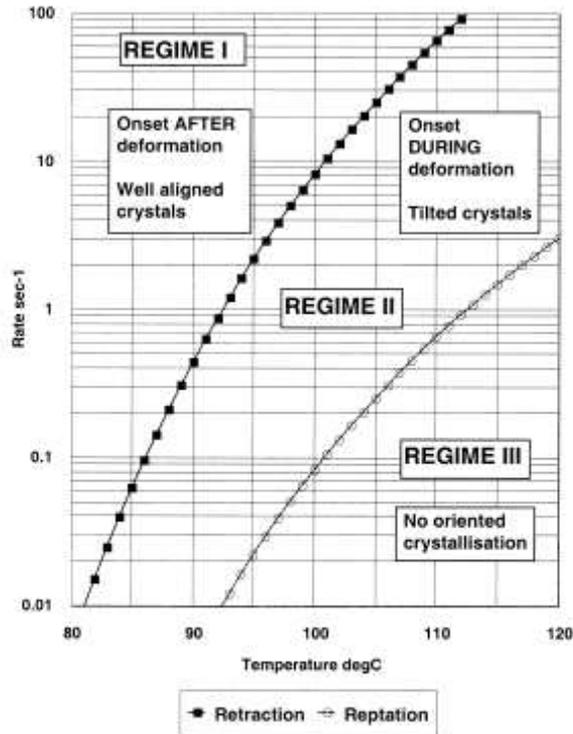


Fig. 11. Schematic map of estimated chain relaxation rates as a function of temperature, illustrating changes in oriented crystallization behaviour.

Fig IV.2.17 : Illustration du changement de comportement pour la cristallisation induite en fonction de la température et des vitesses de relaxation estimées des chaînes (d'après [Mahe1]).

Jusqu'à présent, aucune étude n'a réussi à montrer le lien entre la formation d'une phase mésomorphe et les temps caractéristiques des chaînes macromoléculaires. Nous avons abordé cette question en utilisant la même démarche que Mahendrasingam et ses collaborateurs dans l'étude de la cristallisation induite du PET. Cette approche, basée sur le modèle de Doi et Edwards (cf chap II.3), s'appuie sur trois mécanismes, liés entre eux et se produisant à des échelles de temps différentes. Le premier mécanisme, le plus rapide, correspond à la relaxation des segments de chaînes entre deux enchevêtrements dont le temps caractéristique est noté  $\tau_a$ . Les autres processus sont la rétraction et la reptation auxquels sont associés les temps caractéristiques  $\tau_b$  et  $\tau_c$ , respectivement.

L'évolution de l'inverse du temps de relaxation  $\tau_a$ , calculé à partir de la méthode exposée au chapitre II.3, en fonction de la température est rapportée sur la figure IV.2.18.

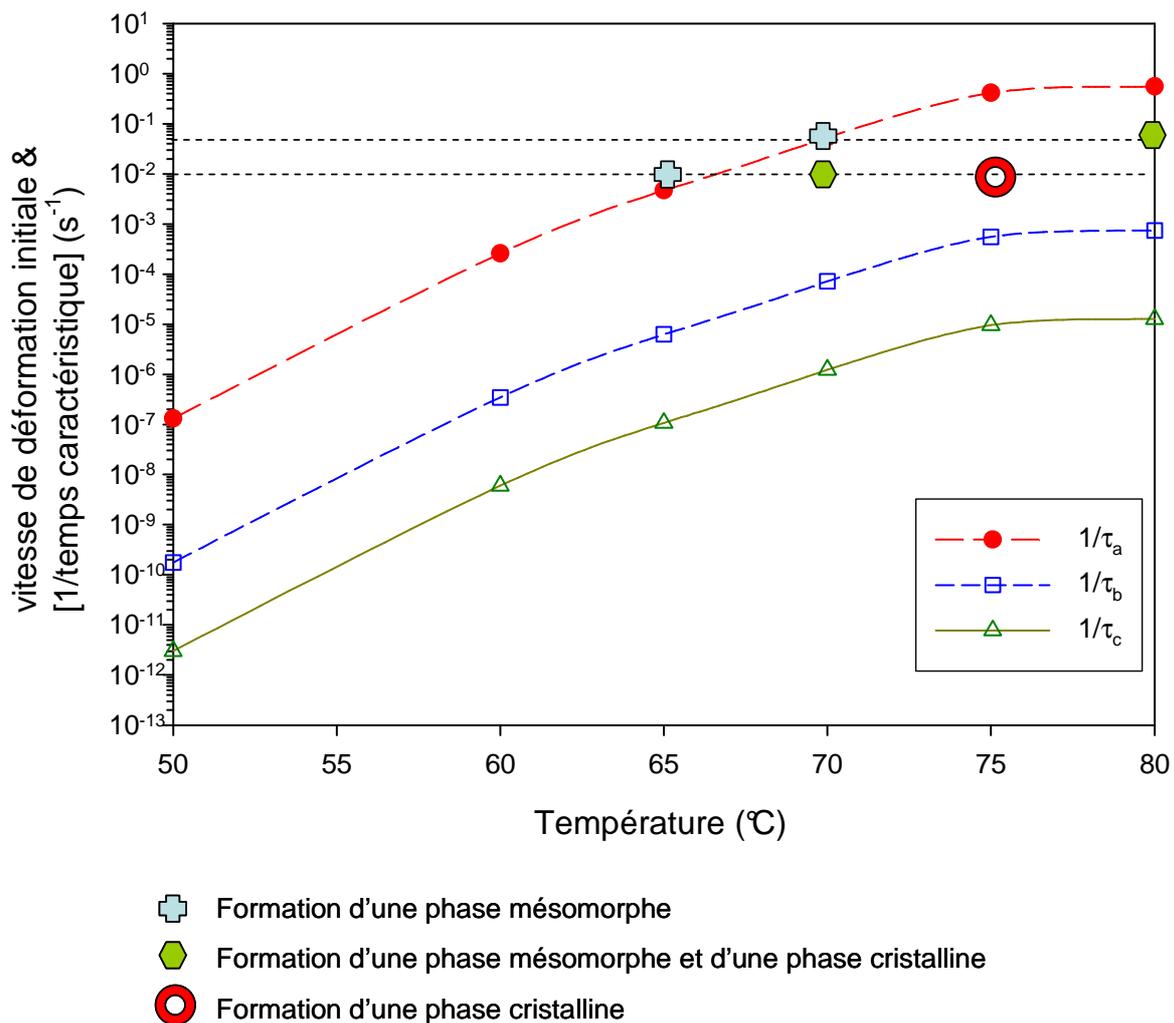


Fig IV.2.18 : Evolution de l'inverse du temps de relaxation en fonction de la température

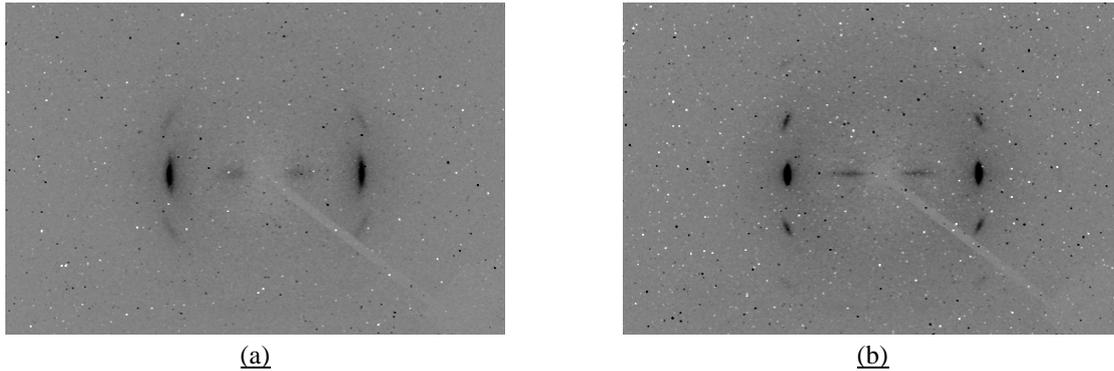
Seule une phase mésomorphe est induite durant l'étirage, pour des vitesses de déformation initiales supérieures à  $1/\tau_a$  alors que c'est une phase cristalline qui est induite pour des vitesses de déformation initiales inférieures à  $1/\tau_a$ . Cette observation met en évidence une corrélation entre ce temps caractéristique et la nature de la phase induite par étirage.

Néanmoins, ce résultat est à nuancer car dans ce formalisme deux aspects ne sont pas pris en compte. D'une part, dans le cas présent,  $1/\tau_a$  est comparé à la vitesse de déformation initiale, or l'essai se faisant à vitesse de traverse constante, la vitesse de déformation n'est pas constante durant tout l'essai. D'autre part, dans cette étude, les temps de relaxation ont été déterminés à partir d'expériences à très faibles déformations. Or, aux taux de déformations à partir desquels une phase mésomorphe ou cristalline se forme, la distribution des temps de relaxation a évolué.

La démarche « simpliste » utilisée ici n'est donc qu'une première approche même si un lien semble bien exister entre la nature de la phase induite et le temps de relaxation. Une analyse

plus poussée est nécessaire, notamment concernant l'évolution des temps de relaxation avec la déformation plastique.

Néanmoins, notre analyse est validée par deux observations. D'une part, alors que la phase mésomorphe est induite pour ( $T_d = 65^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\varepsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ ) et ( $T_d = 70^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\varepsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$ ), une phase cristalline est induite si la vitesse est diminuée de deux décades, comme le montre les clichés WAXS rapportés sur la figure IV.2.19.



Clichés WAXS obtenus à (a)  $T_d=65^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\varepsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et (b)  $T_d=70^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\varepsilon} = 4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
(l'axe de sollicitation est vertical)

D'autre part, le cliché WAXS obtenu pour un échantillon déformé de  $\varepsilon \approx 800\%$  à  $T_d = 100^\circ\text{C}$  (Fig IV.2.19) montre que, malgré le taux de déformation important, aucune phase cristalline ou mésomorphe n'a été induite et le matériau reste isotrope. Pour ces conditions de sollicitation, la relaxation est telle que les chaînes perdent leur orientation devant l'étirage, empêchant ainsi toute forme de mise en ordre.

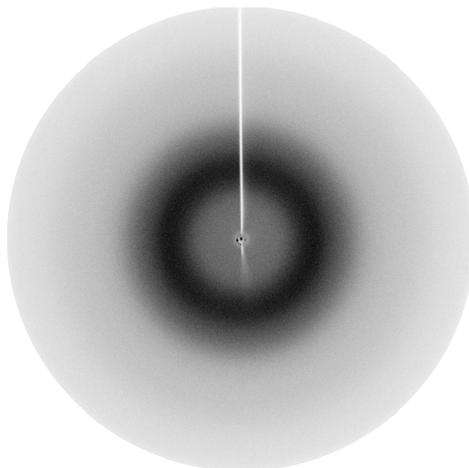


Fig IV.2.19 : Cliché WAXS d'un échantillon déformé de 800% à  $100^\circ\text{C}$   
(l'axe de sollicitation est vertical)

## **Conclusions du chapitre**

- *Une phase mésomorphe est induite par déformation pour des températures d'étirage inférieures à  $T_g$  dans la gamme de température où le PLA est ductile*
- *La phase mésomorphe est une structure frustrée, cohésive et thermodynamiquement stable*
- *La phase mésomorphe possède :*
  - *Une taille de domaine cohérent latérale impliquant 4 à 5 chaînes*
  - *Une taille de domaine cohérent longitudinale impliquant 5 à 6 motifs*
  - *Les chaînes adoptent une structure hélicoïdale semblable à celle rencontrée dans le cristal*
  - *Une bande de vibration caractéristique en IRTF située vers  $917\text{ cm}^{-1}$*
- *La formation de la phase mésomorphe, et plus généralement la nature de la phase induite par la déformation est liée à la dynamique des chaînes macromoléculaires*
- *La phase mésomorphe ne semble pas, contrairement au cas du PET, jouer un rôle de précurseur à la cristallisation*



---

---

## **Chapitre IV : Structuration du PLA induite par déformation uniaxiale**

---

---

### **IV.3 ) Déformation du PLA semi-cristallin**

---

---

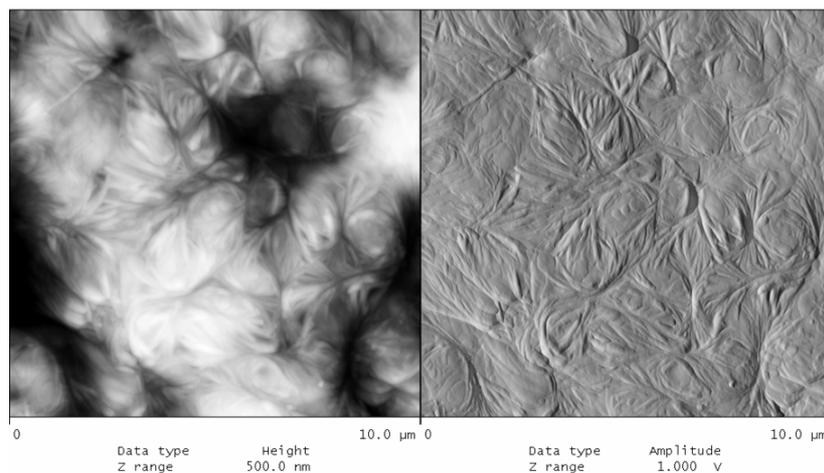
<b>IV.3.a) Caractérisation des matériaux initiaux</b> .....	195
<b>IV.3.b) Etude des propriétés mécaniques</b> .....	197
<b>IV.3.c) Etude de l'évolution structurale</b> .....	199
IV.3.c.i) Evolution structurale pour $\chi_c = 40\%$ .....	200
IV.3.c.ii) Evolution structurale pour $\chi_c = 24\%$ .....	215
IV.3.c.iii) Evolution structurale pour $\chi_c = 5\%$ .....	217
<b>IV.3.d) Analyse comparative des différents matériaux</b> .....	219
<b>IV.3.e) Etude de l'évolution structurale par SAXS</b> .....	220
<b>Conclusions du chapitre</b> .....	224
<b>Références</b> .....	225



Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés mécaniques et de l'évolution structurale induite par la déformation du PLA initialement semi-cristallin. Le travail concerne, en particulier, l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés mécaniques du matériau ainsi que sur l'évolution structurale induite lors de l'étirage.

### **IV.3.a) Caractérisation des matériaux initiaux**

Les échantillons utilisés pour cette étude ont été obtenus par un recuit à 120°C des films de PLA amorphes durant différents temps afin d'obtenir différents taux de cristallinité initiaux. A cette température de recuit, la phase cristalline induite est de forme  $\alpha$  comme cela a été vérifié par diffraction des rayons X et spectroscopie IRTF. La morphologie obtenue suite à ce traitement est de type sphérolitique, comme le montre l'image AFM présentée sur la figure IV.3.1.a pour un échantillon recuit 2h à 120°C. Les sphérolites ont une taille de l'ordre de 2-3  $\mu\text{m}$  expliquant ainsi le blanchiment observé des éprouvettes lors du recuit. Le taux de cristallinité déterminé par DSC, de l'ordre de 40%, correspond au taux de cristallinité maximal accessible. Finalement, la longue période observée par AFM (Fig V.3.1.b), de l'ordre de 23 nm, est en bon accord avec celle mesurée par diffusion des rayons X (Fig V.3.1.c) à savoir 22 nm.



(a)

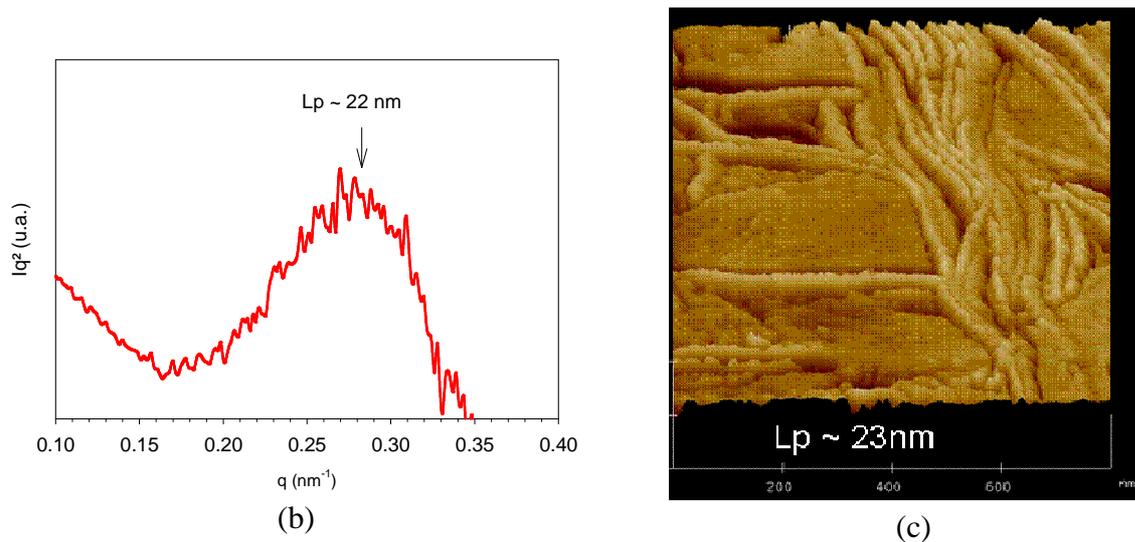


Fig IV.3.1 : (a) Image AFM à grande échelle d'un échantillon de PLA recuit 2h à 120°C, (b) Profil de diffusion SAXS et (c) image AFM à petite échelle

La microstructure cristalline a ensuite été caractérisée en comparant les profils d'intensité normalisés obtenus à partir des clichés WAXS auxquels ont été soustraites les contributions de la phase amorphe, pour les échantillons recuits durant différents temps et donc comportant différents taux de cristallinité (Fig IV.3.2).

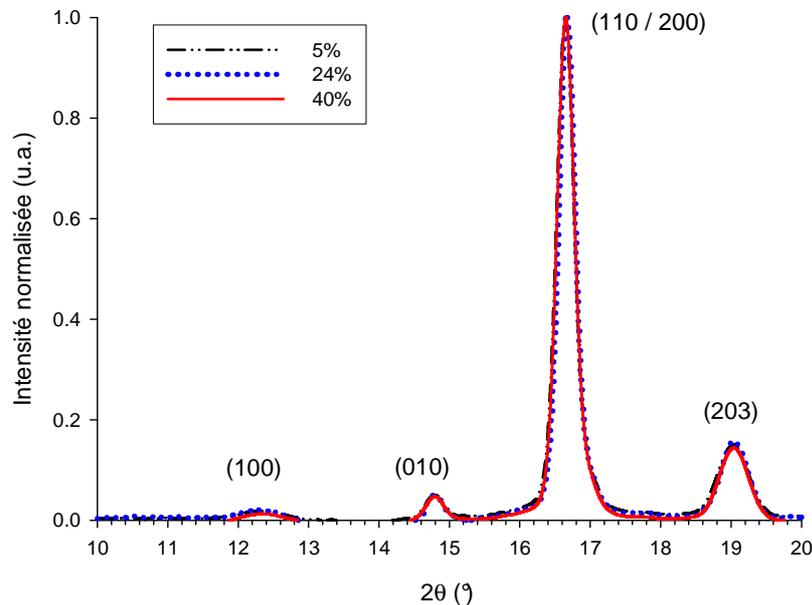


Fig IV.3.2 : Evolution des profils d'intensité normalisés en fonction du taux de cristallinité

Quel que soit le temps de recuit, le profil d'intensité obtenu pour la phase cristalline est identique. En particulier, les pics cristallins sont à la même position indiquant que la phase cristalline induite est de la forme  $\alpha$ . De plus, les pics cristallins ont la même largeur à mi-hauteur ce qui signifie que la taille des domaines cohérents est la même quel que soit le taux de cristallinité. Cette taille limite de domaines cohérents peut-être attribuée à la répartition

statistique d'unités D-LA le long de la chaîne qui limite la taille des « blocs cohérents » cristallins. Il apparaît donc, qu'à l'échelle mésoscopique, la microstructure cristalline du PLA est indépendante du taux de cristallinité.

Dans un souci de caractériser l'évolution du comportement de la phase amorphe suite à la cristallisation, des échantillons recuits durant différents temps ont été analysés en DMA.

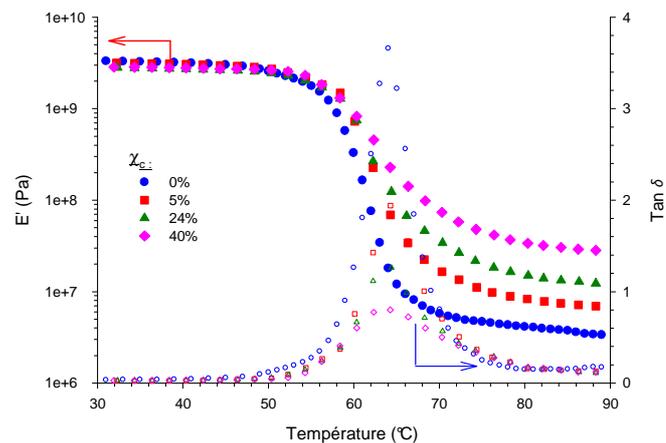


Fig IV.3.3 : Evolution du module élastique  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour des échantillons de PLA de différents taux de cristallinité

Les propriétés viscoélastiques des différents matériaux, rapportées sur la figure IV.3.3, montrent que le taux de cristallinité initial ne modifie pas significativement la température de la relaxation principale  $\alpha$ . Cette invariance de  $T_{\alpha}$  avec l'augmentation du taux de cristallinité indique, au niveau structural, que la phase amorphe n'est pas contrainte de manière significative par la phase cristalline. Par ailleurs, il apparaît que la valeur du module élastique, dans le domaine de température où le matériau est à l'état caoutchoutique, augmente avec le taux de cristallinité. Cette rigidification du matériau résulte de la présence des cristaux qui jouent le rôle de nœuds physiques dans une matrice caoutchoutique.

### **IV.3.b) Etude des propriétés mécaniques**

Le comportement mécanique en traction a tout d'abord été caractérisé à une température de 45°C, c'est-à-dire lorsque le matériau est à l'état vitreux. Les courbes contrainte – déformation nominales présentées sur la figure IV.3.4 montrent que, quel que soit le taux de cristallinité, les échantillons semi-cristallins présentent un comportement fragile contrairement au matériau amorphe qui peut se déformer jusqu'à près de 300%. C'est donc la phase cristalline qui conditionne les propriétés d'étirabilité du matériau, et en particulier, fragilise ce dernier.

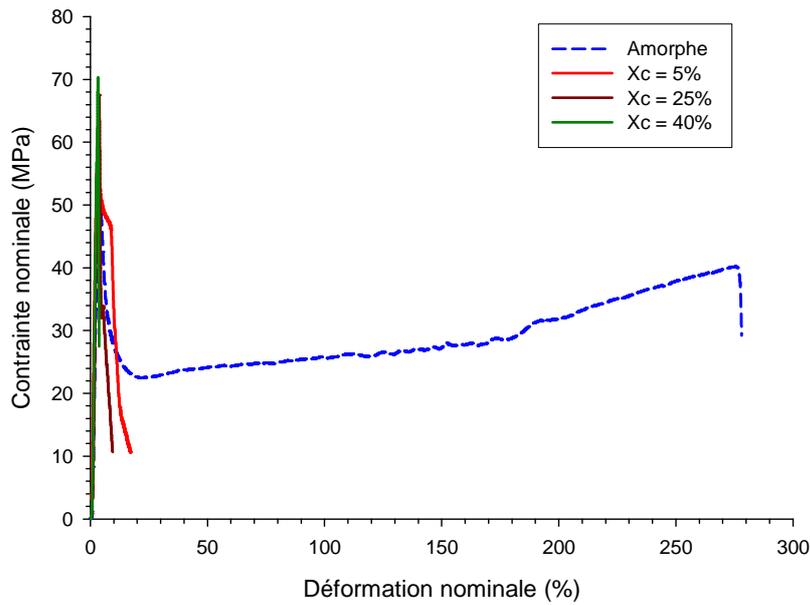


Fig IV.3.4 : Courbes contrainte-déformation nominales en fonction du taux de cristallinité pour Td = 45°C

Le comportement mécanique en traction a ensuite été analysé au dessus de Tg. Les courbes contrainte – déformation nominales présentées sur la figure IV.3.5 illustrent l’influence de la température d’étirage sur les propriétés mécaniques d’un PLA ayant un taux de cristallinité  $\chi_c = 40\%$ .

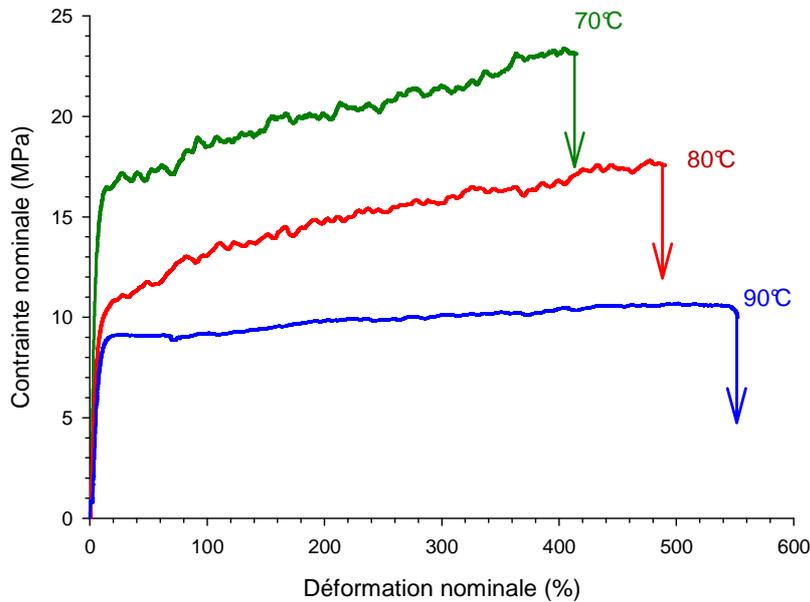


Fig IV.3.5 : Courbes contrainte-déformation nominales en fonction de la température pour un PLA semi cristallin ( $\chi_c = 40\%$ )

L’évolution du comportement mécanique observé est typique d’un polymère semi-cristallin étiré au dessus de Tg à savoir, une diminution de la contrainte au seuil et une augmentation de

l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la température d'étirage. Par ailleurs, une analyse plus fine des courbes met également en évidence un changement de la pente  $d\sigma/d\varepsilon$  à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  et  $T_d = 80^\circ\text{C}$  vers  $\varepsilon_1 \approx 100\%$ . Ce changement de pente, probablement lié à des aspects microstructuraux, semble indiquer un changement au niveau de la structuration du matériau et / ou des mécanismes de déformation.

L'influence du taux de cristallinité initial est illustrée sur la figure IV.3.6.

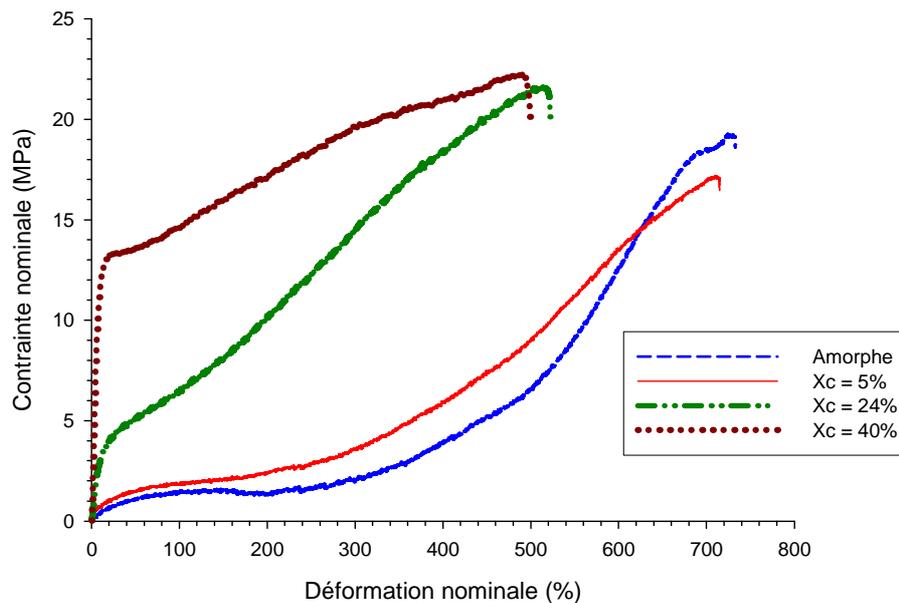


Fig IV.3.6 : Courbes contrainte-déformation nominales en fonction du taux de cristallinité obtenues pour une température d'étirage de  $75^\circ\text{C}$

Pour de faibles taux de cristallinité le comportement du matériau n'est que très peu modifié par rapport à celui observé pour le matériau purement amorphe. Pour un taux de cristallinité initial  $\chi_c \geq 20\%$  on assiste à une nette augmentation de la contrainte d'étirage et également une diminution de l'allongement à la rupture. L'augmentation de la contrainte est due aux cristaux qui d'une part rigidifient le matériau par un effet de « renfort » et d'autre part brident le réseau macromoléculaire par leur effet de nœuds de réticulation physique qui bloquent le dépliage des chaînes macromoléculaires amorphes. Les chaînes atteignent ainsi plus vite leur taux d'extension limite entraînant une augmentation rapide de la contrainte et une diminution de l'allongement à la rupture.

### IV.3.c) Etude de l'évolution structurale

Afin de mieux comprendre les changements de comportement précédemment observés, l'évolution structurale du PLA semi-cristallin a été suivie par WAXS. Comme dans le cas des échantillons initialement amorphes, il a été vérifié que la structure induite possédait

une symétrie cylindrique comme en témoigne la similitude des clichés de diffraction, pris selon différentes directions perpendiculaires à l'axe de symétrie (*i.e.* l'axe de sollicitation) (Fig IV.3.7).

Par la suite, l'étude sera limitée à la diffraction perpendiculaire à la face de l'éprouvette de traction.

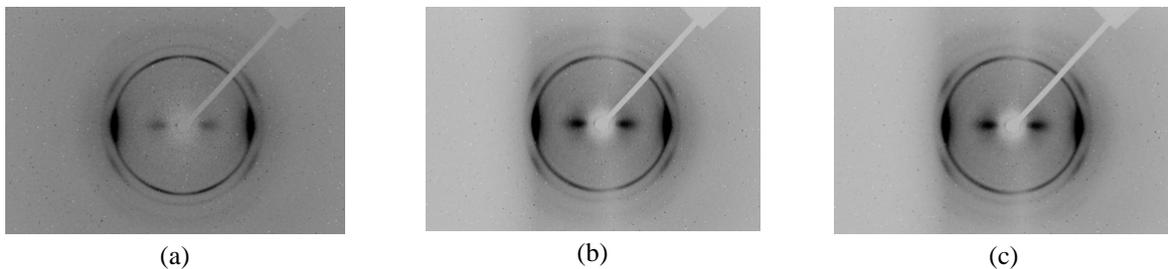


Fig IV.3.7 : Clichés WAXS pris (a) selon la face, (b) la tranche et (c) le quart d'un échantillon de PLA semi-cristallin déformé à 75°C de  $\epsilon_l \approx 250\%$  (l'axe de sollicitation est vertical)

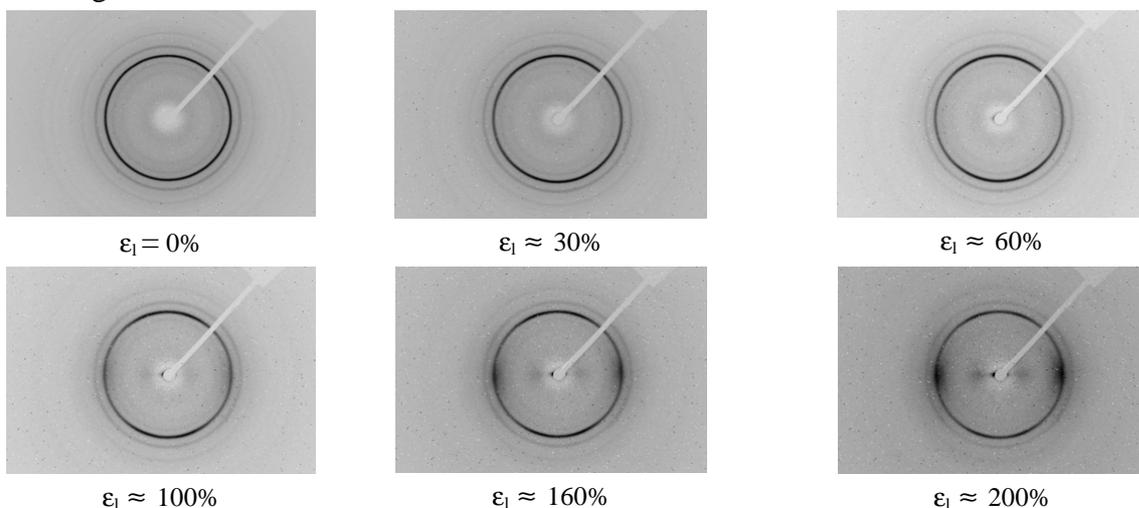
#### IV.3.c.i) Evolution structurale pour $\chi_c = 40\%$

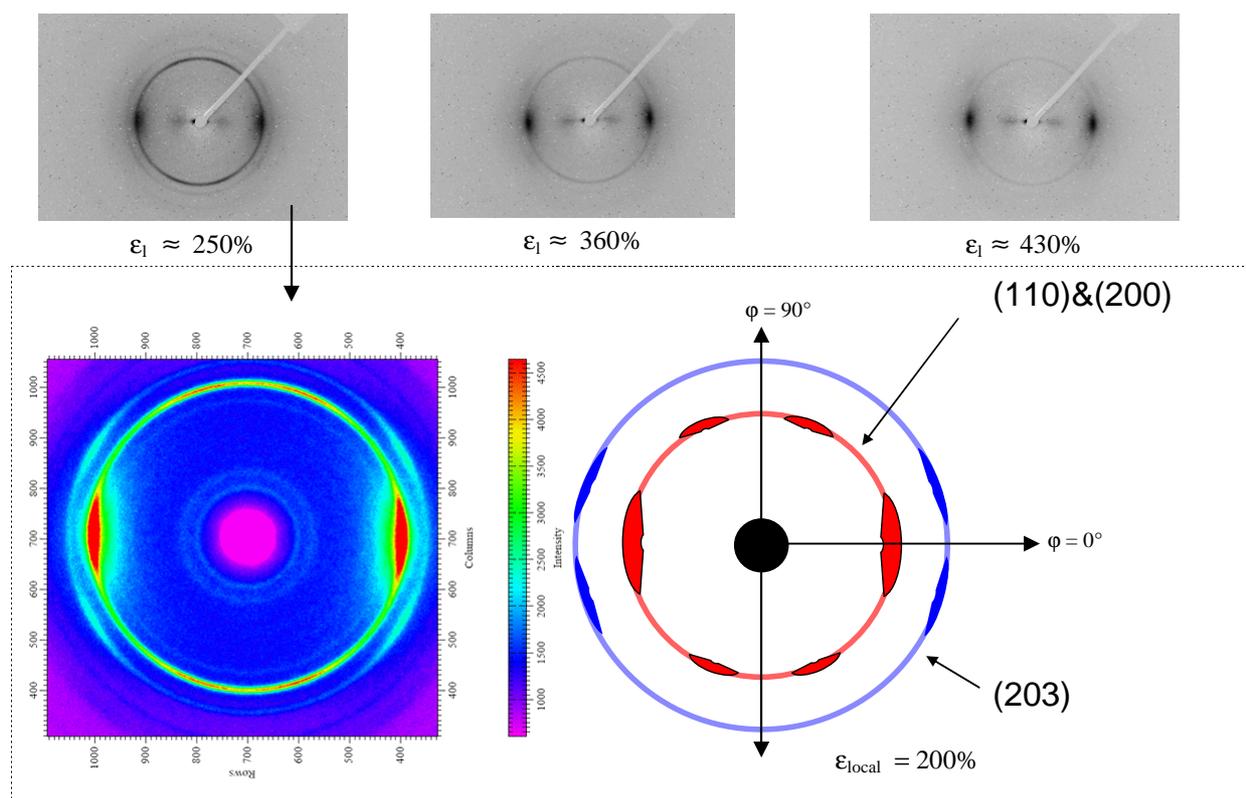
##### Déformation à $T_d = 70^\circ\text{C}$ :

Cette analyse structurale *ex-situ* a été menée suivant le même protocole que pour les échantillons amorphes à savoir :

1. déformation de l'échantillon d'un taux  $\epsilon$  à la température  $T_d$ .
2. trempe à l'air libre afin de minimiser les effets de relaxation et figer l'évolution structurale après essai.

Les clichés de diffraction obtenus pour des échantillons déformés à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  sont rapportés sur la figure IV.3.8.



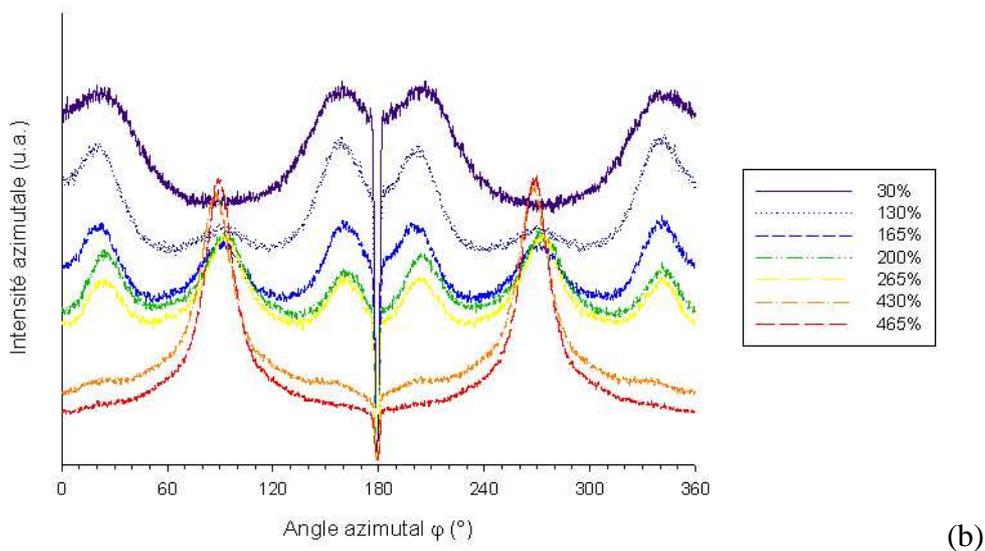
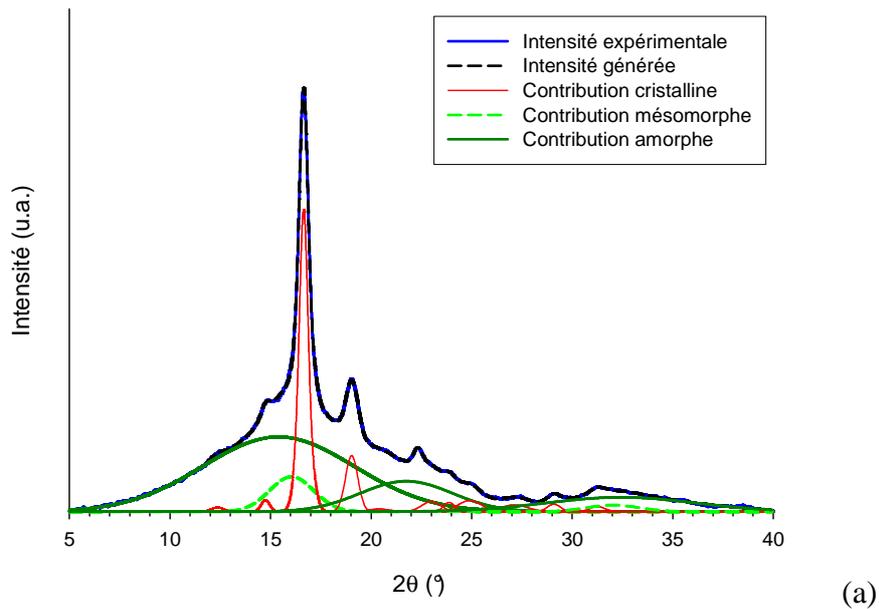


**Fig IV.3.8 : Clichés WAXS obtenus d'un échantillon de PLA déformé à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  à différents taux (l'axe de sollicitation est vertical)**

Pour  $\epsilon_1 < 100\%$ , on assiste à une redistribution de l'intensité de la raie principale correspondant aux plans (110)&(200). Ceci suggère une réorganisation et/ou une réorientation des cristaux qui peuvent être mise en relation avec l'activation de mécanismes de déformation plastiques.

Pour des taux de déformations supérieurs ou égaux à 100%, l'évolution des clichés de diffraction est plus marquée. Tout d'abord, deux taches diffuses apparaissent au niveau de l'équateur. Leur intensité augmente avec l'augmentation du taux d'élongation, indiquant la formation d'une phase mésomorphe durant la déformation. D'autre part, l'intensité intégrée des raies cristallines diminue avec l'augmentation de la déformation jusqu'à devenir quasiment nulle avant la rupture de l'échantillon. Cela indique que la déformation induit une destruction quasi-totale de la structure cristalline initiale.

La déconvolution du profil d'intensité intégrée obtenu pour un échantillon déformé de 230% (fig IV.3.9.a) confirme la présence d'une phase mésomorphe, caractérisée par la présence de raies larges situées vers  $2\theta \approx 16^\circ$  et  $2\theta \approx 32^\circ$ .



**Fig IV.3.9 : Profils d'intensité d'un PLA déformé de 230% à 70°C : (a) déconvolution du profil radial, (b) profil azimutal de la raie principale en fonction de la déformation**

Nous avons analysé plus en détail les changements d'orientation des cristaux induits par la déformation en étudiant l'intensité azimutale de la raie principale caractéristique des plans (200) & (110) qui passent par les axes des chaînes de la maille cristalline.

L'évolution du profil d'intensité azimutale de la raie (200) / (110) avec la déformation (Fig IV.3.9.b), fait apparaître deux stades. Un premier stade, pour des déformations comprises entre 0% et 100%, où on observe une intensification diagonale à un angle  $\varphi = 20^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation. Un second stade, pour des taux de déformation supérieurs à 100%, pour lequel l'intensité augmente au niveau de l'équateur (*i.e.*  $\varphi = 90^\circ$ ) alors qu'elle diminue progressivement dans les zones diagonales du premier stade.

Le premier stade peut-être associé à un basculement des lamelles cristallines. En effet, il a été largement montré pour de nombreux polymères, que lors de la déformation plastique, les lamelles cristallines basculent vers une position favorable au cisaillement. Néanmoins, l'inclinaison des cristaux est généralement de l'ordre de  $45^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation étant donné que c'est pour cette orientation que le facteur de Schmidt est maximal et donc que le cisaillement est le plus facile. Or, dans notre cas, les plans cristallins de plus faible contrainte critique de cisaillement sont à  $70^\circ$  de l'axe de sollicitation. Un comportement similaire a déjà été observé dans le cas du polyéthylène [Kih01, Bart1], et attribué à un processus de maclage. Dans le cas du PLA, aucune transformation de ce type n'a jusqu'alors été rapporté et ce point sera discuté plus en détail dans la suite du manuscrit.

Le second stade, *i.e.* l'intensification autour de  $\varphi = 90^\circ$ , est lié d'une part à l'apparition de la phase mésomorphe celle-ci étant créée à partir des chaînes amorphes orientées selon la direction de sollicitation, et d'autre part à la réorientation des cristaux initiaux.

L'évolution des différents taux de phase a ensuite été quantifiée en fonction de la déformation en utilisant la même méthode que précédemment (fig IV.3.10).

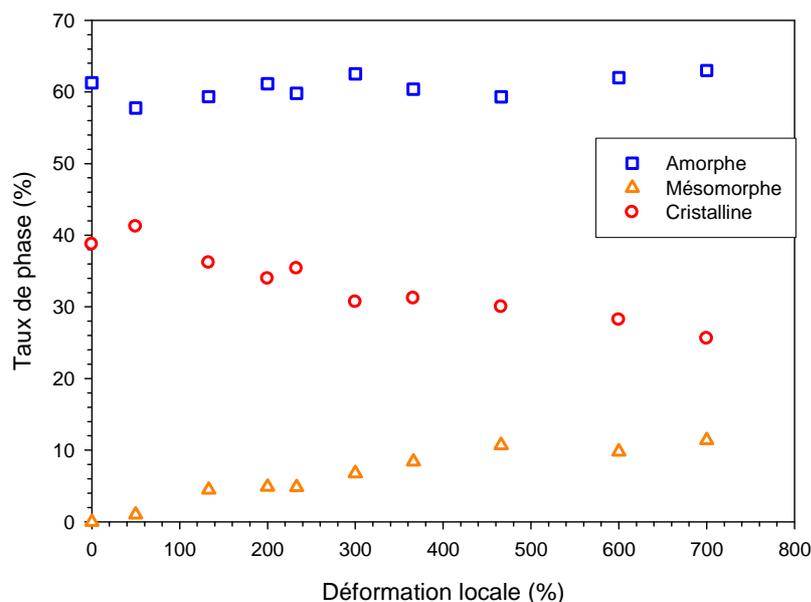


Fig IV.3.10 : Evolution des taux de phases en fonction de la déformation locale à  $T_d = 70^\circ\text{C}$

Pour les déformations inférieures à 150%, le taux de phase cristalline est quasiment constant indiquant que les changements structuraux précédemment observés sur les clichés de diffraction correspondent à des réarrangements qui n'impliquent pas de déstructuration des cristaux. En particulier, l'intensification observée autour de l'azimut  $\varphi = 20^\circ$  correspond bien à un simple basculement des cristaux dans cette position.

En revanche, pour les déformations supérieures à 150%, une diminution continue du taux de cristallinité se produit avec l'augmentation de la déformation, en accord avec l'observation précédente de la diminution d'intensité des anneaux cristallins.

Finally, the mesomorphic phase takes birth from the beginning of the deformation, contrary to the case of a sample initially amorphous for which it was necessary to reach a local deformation of 160% to see appear a mesomorphic phase. The rate of mesomorphic phase initially zero reaches about 15% before the rupture of the sample.

The faster formation of the mesomorphic phase in the case of PLA semi-crystalline, can be attributed to the modification of the molecular mobility induced by the deformation. In fact, as we will see in the rest of this chapter, a strong increase of the relaxation temperature  $\alpha$  is observed from the first stages of plastic deformation indicating a rapid increase of the state of constraint of the amorphous phase and a restriction of its molecular mobility. Or, the formation of the mesomorphic phase is intimately linked to the relaxation process (Chap IV.2), and thus, the rapid restriction of the molecular mobility allows for the faster formation of this mesophase in semi-crystalline PLA.

In addition, it has also been shown previously that the mesomorphic phase was induced from a threshold value of the chain orientation. The presence of rigid crystalline lamellae favors the deformation of the amorphous phase and its rapid orientation. This factor also contributes to the early appearance of the mesomorphic phase.

The deformed samples at  $T_d = 70^\circ\text{C}$  were then analyzed by DSC (figure IV.3.11).

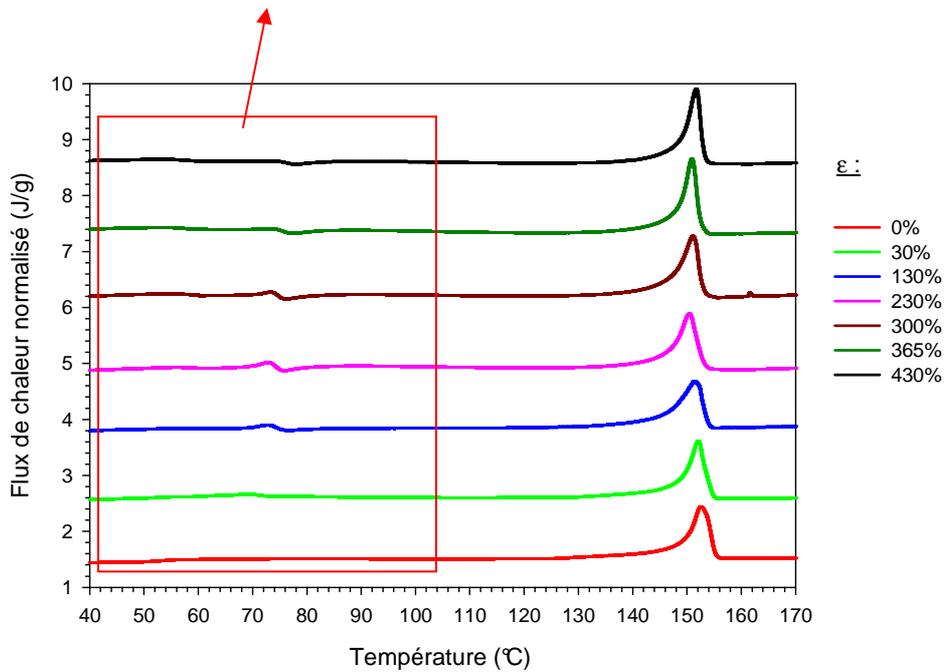
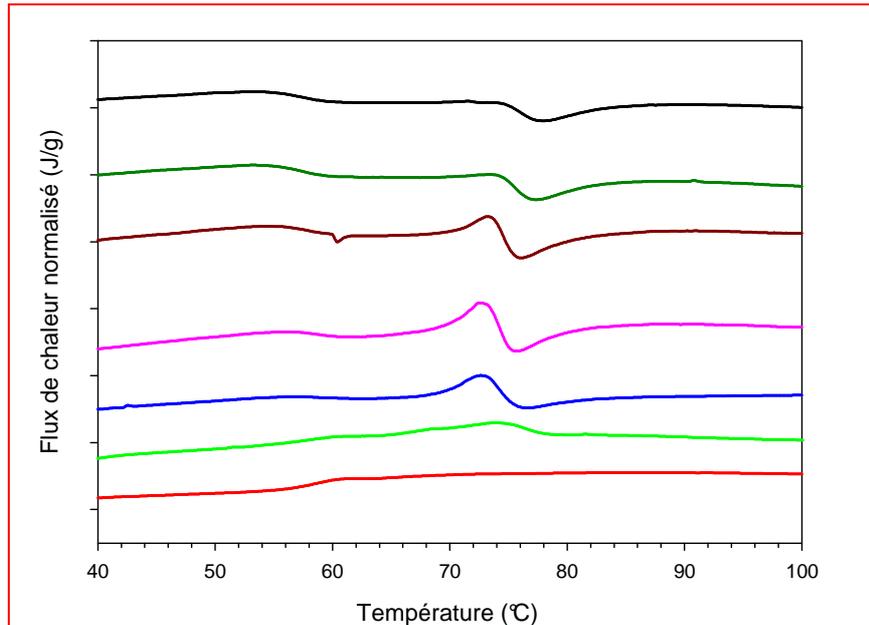


Fig IV.3.11 : Thermogrammes DSC des échantillons déformés à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  de différents taux.

Le thermogramme de l'échantillon non déformé présente un comportement classique à savoir une transition vitreuse aux alentours de  $60^\circ\text{C}$  puis un endotherme de fusion des cristaux de phase  $\alpha$  qui s'étale de  $130^\circ\text{C}$  à  $155^\circ\text{C}$  avec un maximum situé à  $150^\circ\text{C}$ . L'élargissement du pic de fusion vers les basses températures montre que des cristaux de petite épaisseur sont présents en faible quantité au sein du matériau.

De plus, l'absence d'exotherme durant la chauffe indique que le taux de cristallinité maximal est atteint dans le matériau initial. Avec l'augmentation du taux de déformation, on observe une brusque élévation de la température de transition vitreuse de  $60^\circ\text{C}$  pour un échantillon non déformé à environ  $70^\circ\text{C}$  pour un échantillon déformé de  $\epsilon_1 \approx 30\%$ . Ce comportement

n'étant pas observé lors de l'étirage dans les mêmes conditions d'échantillons initialement amorphes, on peut en conclure que c'est le caractère semi-cristallin du matériau qui en est à l'origine. En particulier, comme il a déjà été suggéré, la phase amorphe intra-sphérolitique dans de telles conditions s'oriente rapidement dès les premiers stades de déformation plastique induisant un état de contrainte responsable de cette élévation de  $T_g$ .

On note également sur ces thermogrammes que la transition vitreuse n'est plus clairement discernable dès que le taux de déformation de 130% est atteint. Ce comportement est semblable à celui observé lors de l'étirage des échantillons amorphes et, comme il a été montré précédemment, s'explique par le fait que la transition vitreuse, la cristallisation froide et la « fusion » de la phase mésomorphe ont lieu dans la même gamme de température ce qui engendre un signal particulièrement complexe. Par ailleurs, l'apparition d'un phénomène de cristallisation froide avec l'augmentation de la déformation plastique indique que la cristallinité est partiellement détruite par la déformation, conformément à l'analyse WAXS précédente.

Finalement, une diminution de la température de fusion des cristaux est observée avec l'augmentation de la déformation, comme le montre la figure IV.3.12.

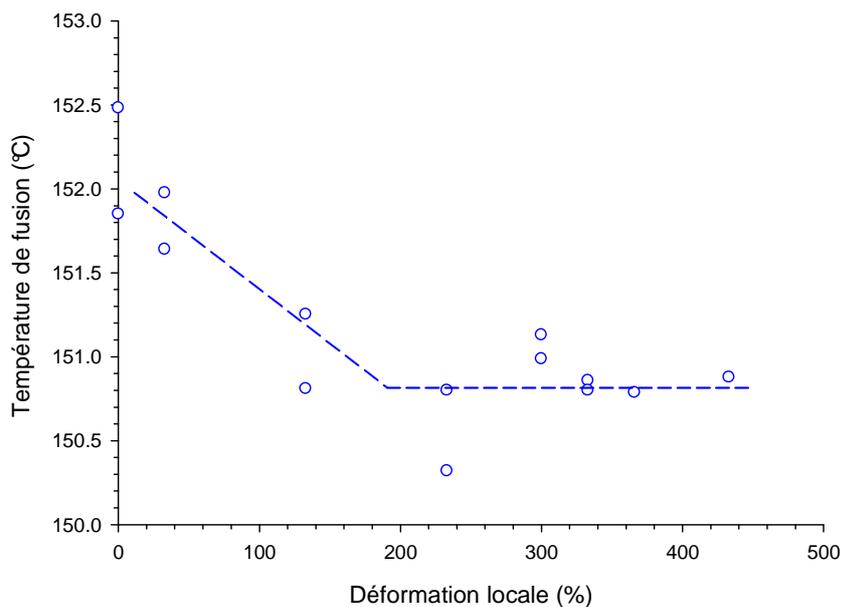


Fig IV.3.12 : Evolution de la température de fusion en fonction de la déformation locale pour les échantillons déformés à  $T_d = 70^\circ\text{C}$

La température de fusion diminue jusqu'à des taux de déformation de 150%, indiquant une diminution de l'épaisseur des cristaux, puis reste ensuite quasiment constante jusqu'à la rupture du matériau. La gamme de taux de déformation pour laquelle une diminution de la température de fusion du matériau est observée correspond également à la gamme de déformation pour laquelle, bien que le taux de cristallinité soit quasi-constant, des changements sont observés sur les clichés WAXS notamment l'intensification de la raie principale autour de  $\varphi = 20^\circ$ .

A partir des résultats obtenus jusqu'ici on peut donc conclure que le premier stade de la déformation (*i.e.* jusqu'à  $\epsilon_1 \approx 130\%$ ), correspond à une réorientation des cristaux et met également en jeu des mécanismes de type fragmentation qui seront étudiés plus en détail dans le chapitre V.2.

L'étude a ensuite porté sur l'évolution structurale induite lors de la déformation à  $T_d = 90^\circ\text{C}$ , toujours pour un échantillon présentant un taux de cristallinité maximal. Les clichés de diffraction des rayons X obtenus pour différents taux de déformation sont rapportés sur la figure IV.3.13.

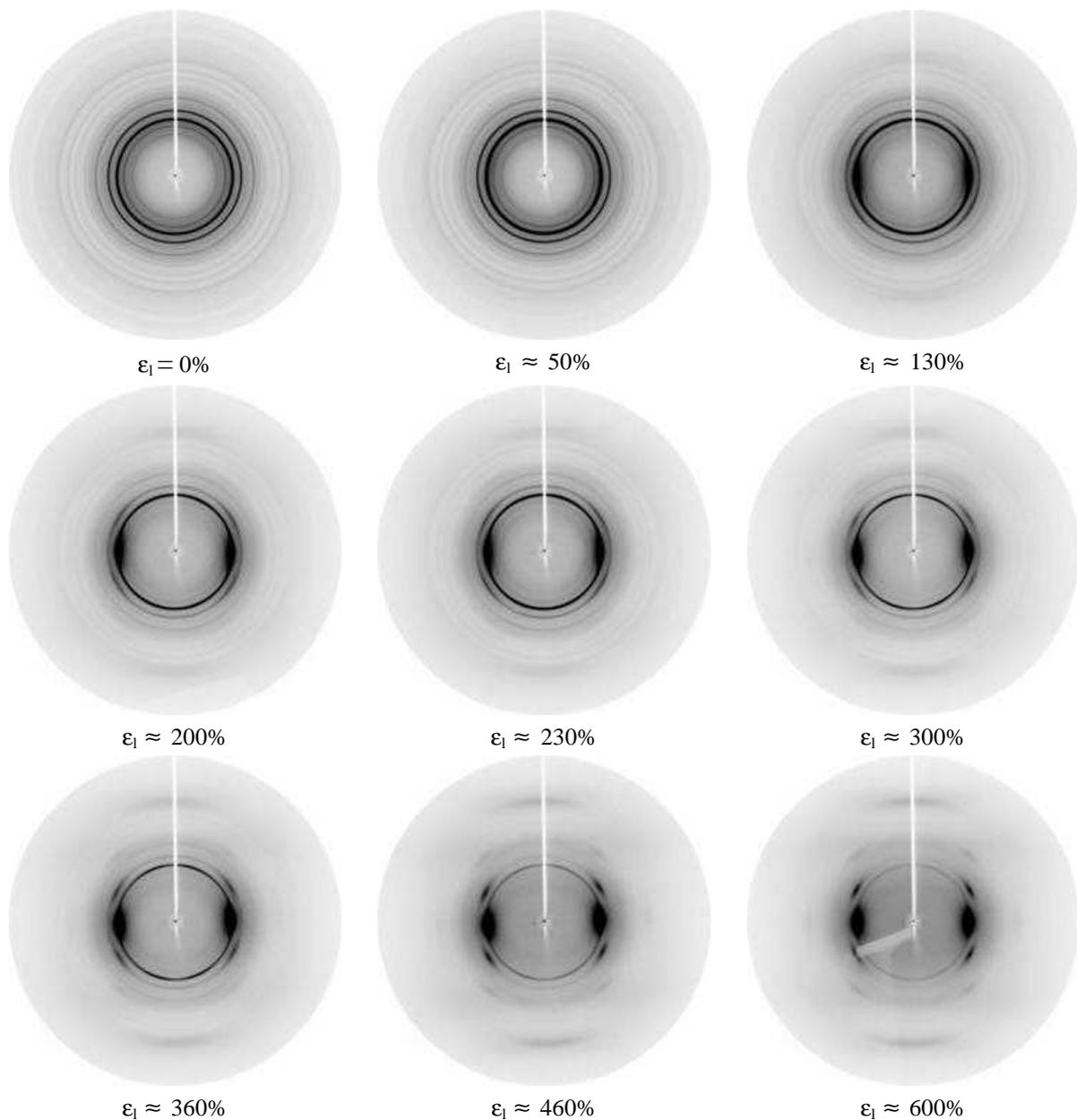
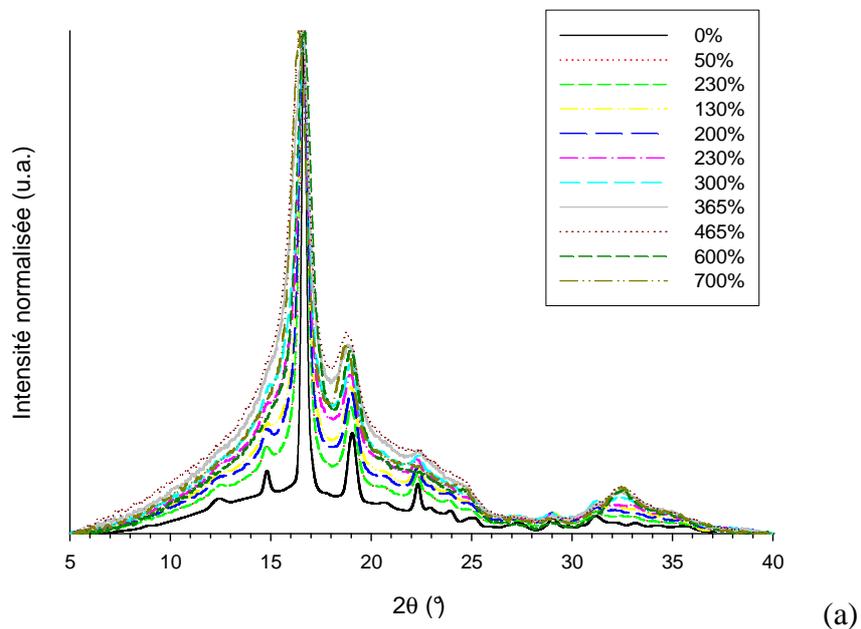


Fig IV.3.13 : Clichés WAXS obtenus pour des échantillons étirés de différents taux à  $T_d = 90^\circ\text{C}$  (l'axe de sollicitation est vertical)

Ces clichés montrent une évolution similaire à celle observée pour  $T_d = 70^\circ\text{C}$ . Pour les faibles déformations, une intensification de la raie principale (110)/(200) se produit autour de  $\varphi = 20^\circ$  parallèlement à une diminution de l'intensité au niveau de l'équateur. Pour des déformations supérieures à 130%, on observe l'apparition de taches diffuses équatoriales qui s'intensifient avec la déformation, ces dernières indiquant la formation d'une phase mésomorphe orientée suivant l'axe de traction. Finalement, le cliché obtenu pour  $\varepsilon_l \approx 600\%$ , juste avant la rupture de l'échantillon, montre qu'une partie des cristaux initiaux n'a pas suivi le processus d'orientation comme l'indique la présence d'un anneau de diffraction de faible intensité uniforme.

Sur les profils d'intensité intégrée correspondants (Fig IV.3.14.a), on observe la diminution de l'intensité de certains pics de la phase cristalline (*i.e.* à  $12^\circ$ ,  $15^\circ$  et  $22^\circ$ ). Ces pics, caractéristiques de la phase  $\alpha$ , sont absents sur le profil d'intensité de la phase cristalline induite mécaniquement. Cela montre que durant la déformation une partie des cristaux thermiques initiaux sont détruits et reconstruits. D'autre part, on observe un élargissement de la base de la raie principale (110)/(200) indiquant que la phase mésomorphe est induite à cette température de déformation, contrairement au cas de l'échantillon initialement amorphe pour lequel seule la phase cristalline était induite durant la déformation. Là encore, la modification de la morphologie de la phase amorphe au voisinage des cristaux et donc la modification des temps de relaxation de celle-ci peut expliquer ce phénomène.



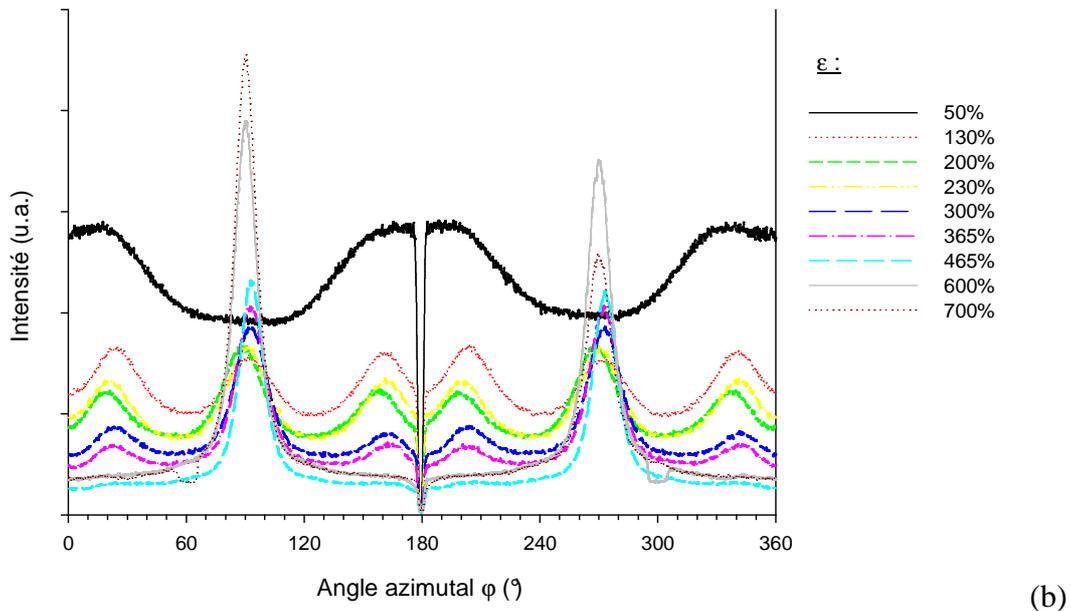


Fig IV.3.14 : Analyse de la diffraction pour un PLA semi-cristallin ( $\chi_c \approx 40\%$ ) déformé à  $T_d = 90^\circ\text{C}$  :  
 (a) profil radial de l'intensité intégrée et normalisée ; (b) profil azimuthal de la raie principale

L'évolution du profil azimuthal de la raie principale (Fig IV.3.14.b) est similaire à celui obtenu lors d'une déformation effectuée à  $70^\circ\text{C}$  à savoir, un premier stade où l'on observe une intensification autour de  $\varphi = 20^\circ$  liée à un basculement des cristaux initiaux, suivi d'un second stade où l'intensité croît au niveau de l'équateur, suite à la formation des phases mésomorphe et cristalline orientées suivant l'axe de sollicitation

Afin de compléter ces observations, l'évolution du taux des différentes phases a été calculée et rapportée sur la figure IV.3.15.

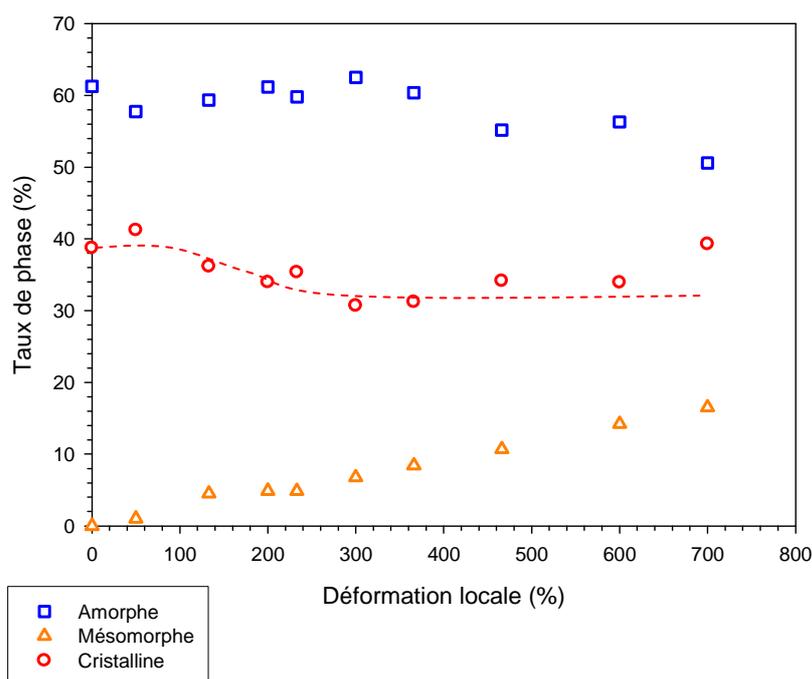


Fig IV.3.15 : Evolution des taux des différentes phases en fonction de la déformation locale pour  $T_d = 90^\circ\text{C}$

Le taux de cristallinité, constant jusqu'à  $\epsilon_1 \approx 130\%$ , diminue ensuite légèrement avec la déformation, pour atteindre une valeur d'environ 32% avant la rupture de l'échantillon. La phase mésomorphe est, comme dans le cas précédent, induite pour  $\epsilon_1 \geq 100\%$  et atteint une valeur d'environ 10% pour  $\epsilon_1 \approx 600\%$ .

Cette diminution globale du taux de cristallinité indique que les cristaux détruits ne sont pas tous reconstruits. De fait, une partie se réorganise sous forme mésomorphe.

L'analyse globale du profil d'intensité intégrée ne permet pas de suivre séparément l'évolution du taux de la phase cristalline initialement présente au sein du matériau de celle de la phase cristalline induite par la déformation étant donné que la mesure est globale. Or, la possibilité de découpler l'évolution de ces deux types de phases cristallines serait d'un apport précieux à la caractérisation de l'évolution structurale du PLA.

Pour cela, une première approche consistant à déconvoluer les profils d'intensité obtenus en utilisant un profil type pour la phase cristalline thermique et un second pour la phase cristalline mécanique a été tentée. Même si les phases cristallines thermiques et mécaniques ont une signature différente en WAXS, la déconvolution des profils obtenus par des profils type s'est avérée très délicate du fait de la position voisine des différents pics.

Une seconde méthode, basée sur le calcul des rapports d'intensité entre les pics cristallins, a donc été développée. Ainsi, les rapports d'intensité entre un pic cristallin, choisi comme pic de référence, et les autres pics ont été calculés. Comme le suggérait la figure IV.3.2 et comme le montre la figure IV.3.16, les rapports d'intensité entre les différents pics de la phase cristalline thermique sont constants quel que soit le taux de cristallinité.

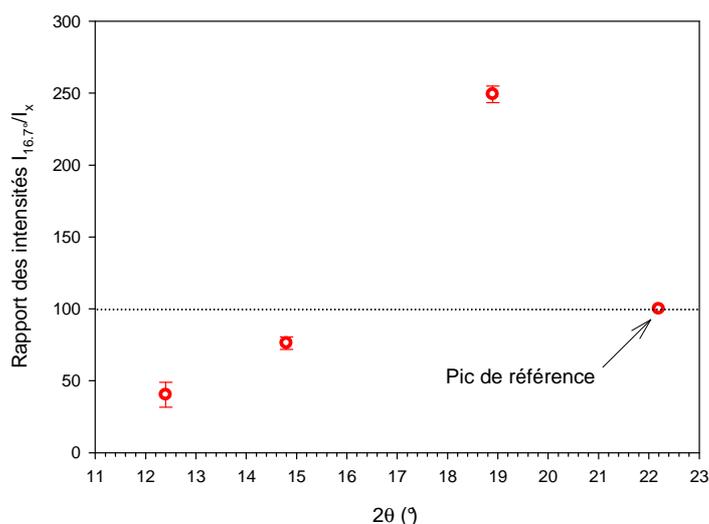


Fig IV.3.16 : Rapports d'intensité des pics cristallins pour des échantillons de PLA recuits différents temps à 120°C (pic de référence à  $2\theta \approx 22.5^\circ$ )

Or les données, rapportées sur la figure IV.3.17 pour des échantillons déformés, montrent que les rapports d'intensité des pics situés à  $2\theta \approx 15^\circ$  et  $2\theta \approx 19^\circ$  évoluent avec la déformation contrairement à celui du pic « purement thermique » situé à  $2\theta \approx 12.5^\circ$  qui reste constant.

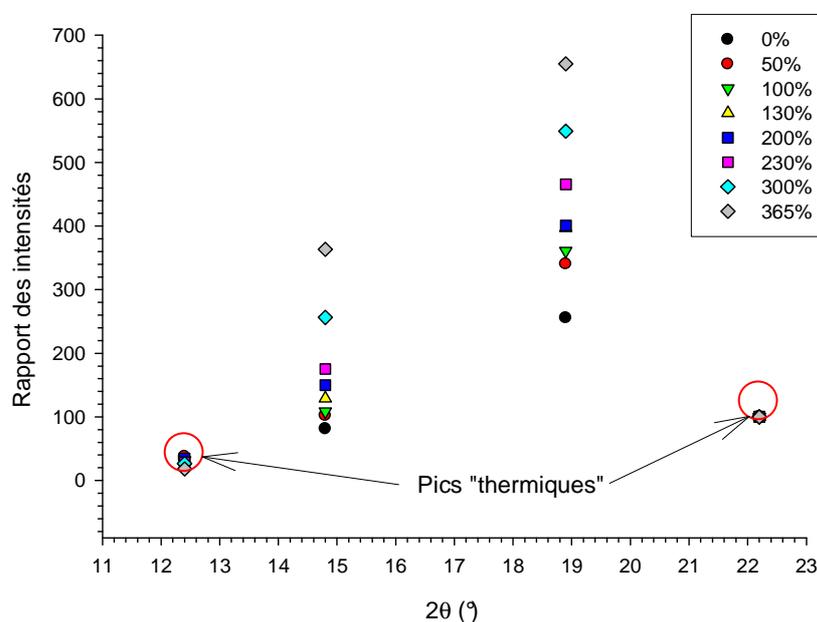


Fig IV.3.17 : Rapports d'intensité des pics cristallins pour les échantillons de PLA déformés de différents taux à  $T_d = 90^\circ\text{C}$  (pic de référence à  $2\theta \approx 22.5^\circ$ )

L'intensité des pics situés à  $2\theta \approx 15^\circ$  et  $2\theta \approx 19^\circ$  est donc fonction des taux respectifs de phases cristallines thermique et induite mécaniquement. En prenant l'intensité du pic « purement thermique » à  $2\theta \approx 22.5^\circ$  comme référence, il est donc possible à partir des rapports d'intensité mesurés de recalculer la contribution dans les différents pics de la phase

crystalline « thermique » pour chaque taux de déformation. Il est ensuite possible de recalculer la part de chacune des phases cristallines « thermique » et « mécanique » dans chaque échantillon en utilisant les équations :

$$\% \text{phase cristalline thermique} = \frac{I_{\text{théorique}}}{I_{\text{expérimentale}}}$$

$$\% \text{phase cristalline mécanique} = 1 - \% \text{phase cristalline thermique}$$

La connaissance du taux de cristallinité global donne ensuite directement accès aux taux de cristallinité thermique et mécanique au sein du matériau.

Les résultats de ce calcul sont présentés sur la figure IV.3.18 jusqu'à un  $\epsilon_l$  de 360%, les intensités des pics thermiques pour des déformations locales supérieures étant trop faibles pour permettre une mesure correcte.

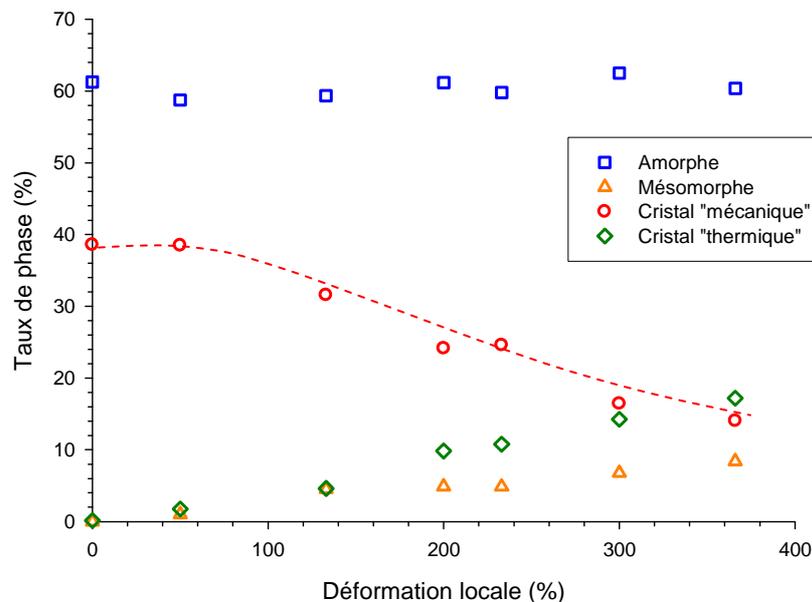


Fig IV.3.18 : Evolution des différents taux de phases en fonction de la déformation locale pour  $T_d = 90^\circ\text{C}$

Pour les faibles taux de déformation, le taux de cristal thermique est quasiment constant indiquant que les variations d'intensités observées sur les clichés de diffraction correspondent à un réarrangement des cristaux initiaux sans déstructuration de ces derniers.

Ce comportement a déjà été rencontré dans le cas du PA6, de la PCL et du PB [Detr1], pour lesquels il a été montré que seuls des mécanismes de type fragmentation étaient activés durant les premiers stades de la déformation.

Pour des taux de déformation supérieurs à 100%, ce taux diminue tandis qu'augmente le taux de cristal mécanique avec l'augmentation de la déformation. Durant ce second stade, les cristaux initiaux sont donc détruits alors que d'autres sont induits. Ainsi, on assiste à un phénomène de cristallisation induite durant la déformation du PLA semi-cristallin. Compte

tenu de la forte orientation des chaînes cristallines parallèlement à l'axe d'étirage, ce comportement peut-être associé au mécanisme de fibrillation proposé par Peterlin (cf I.4), qui est généralement rencontré lors de la déformation plastique par étirage des polymères semi-cristallins.

Les résultats de l'analyse DSC des échantillons déformés à  $T_d = 90^\circ\text{C}$  sont rapportés sur la figure IV.3.19.

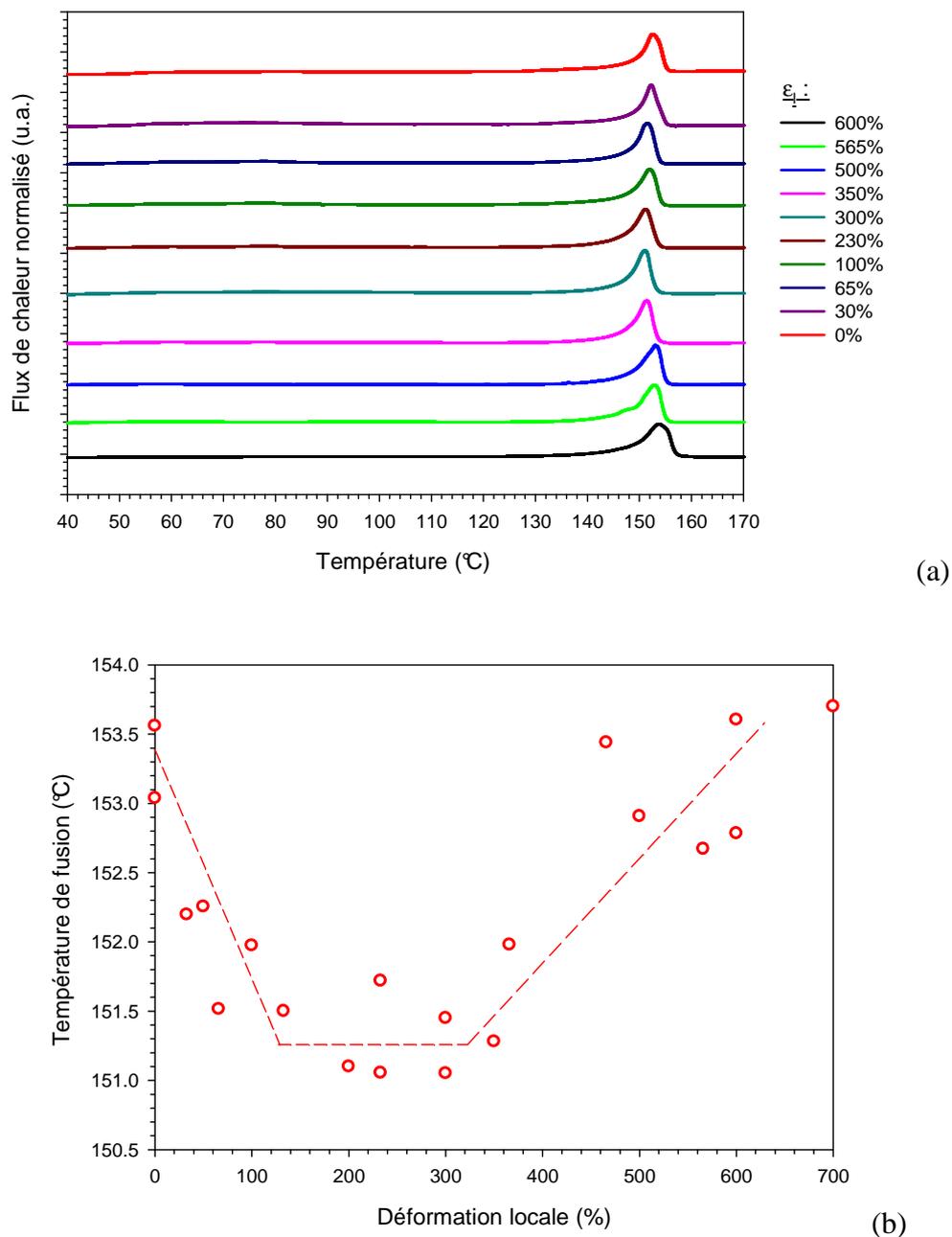


Fig IV.3.19 : (a) Thermogrammes DSC des échantillons déformés à  $90^\circ\text{C}$  de différents taux et (b) évolution de la température de fusion en fonction de la déformation locale

Les thermogrammes obtenus diffèrent légèrement de ceux obtenus pour  $T_d = 70^\circ\text{C}$ . Tout d'abord, aucune cristallisation froide n'est observée lors de la chauffe ce qui indique que le matériau a atteint un taux de cristallinité maximal quel que soit le taux de déformation. De plus, ces thermogrammes mettent en évidence une variation de la température de fusion avec le taux de déformation comme le montre la figure IV.3.19.b. Pour de faibles déformations (*i.e.* entre 0 et 100%), la température de fusion diminue indiquant une diminution de l'épaisseur des cristaux. Celle-ci reste ensuite constante puis augmente pour  $\epsilon_1 \geq 350\%$  indiquant un épaissement des cristaux induits mécaniquement. Cette variation de l'épaisseur des cristaux peut être attribuée aux mécanismes de déformations mis en jeu durant la déformation. Comme il sera détaillé dans le chapitre V.2, le mécanisme de transformation fibrillaire est observé aux faibles déformations. Durant ce stade, on observe une déstructuration des cristaux initiaux lamellaires en cristaux de type « micellaires » ce qui donne lieu à une diminution de  $T_f$ . L'augmentation de l'épaisseur des cristaux observée aux grandes déformations peut quant à elle être attribuée à un processus de croissance par incorporation des chaînes amorphes orientées aux cristaux existants.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de la phase amorphe. La transition vitreuse n'étant pas clairement visible sur les thermogrammes DSC nous avons donc analysé l'évolution de la relaxation principale  $\alpha$ . Les résultats obtenus pour les échantillons étirés à  $T_d = 70^\circ\text{C}$  et  $T_d = 90^\circ\text{C}$  sont présentés sur la figure IV.3.20.

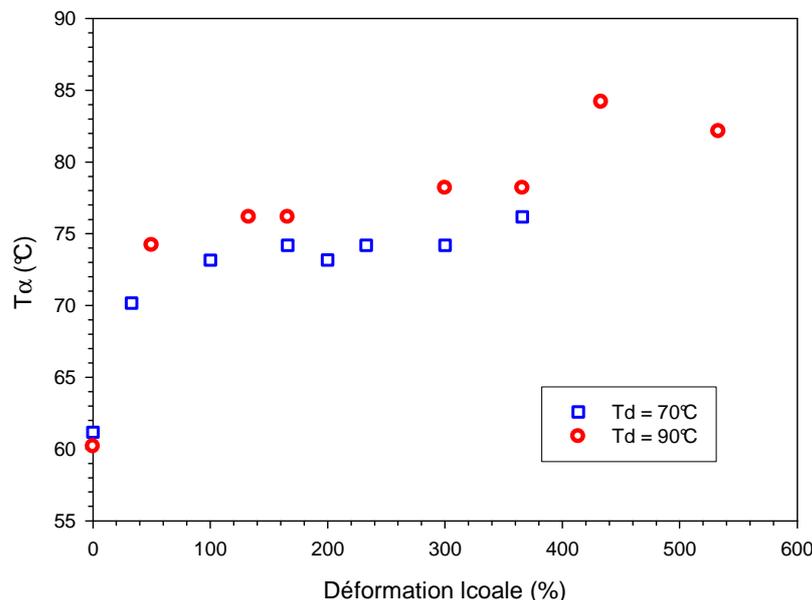


Fig IV.3.20 : Evolution de la température de relaxation principale en fonction de la déformation locale pour les échantillons de PLA déformés à  $70^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$

L'évolution de la température de relaxation principale  $T_\alpha$ , indépendante de la température d'étirage, augmente fortement durant les premiers stades de la déformation passant de  $60^\circ\text{C}$  à  $75^\circ\text{C}$  pour un échantillon déformé de 65%. Cette brusque augmentation, qui témoigne d'une évolution de l'état de contrainte de la phase amorphe avec la déformation, est beaucoup plus

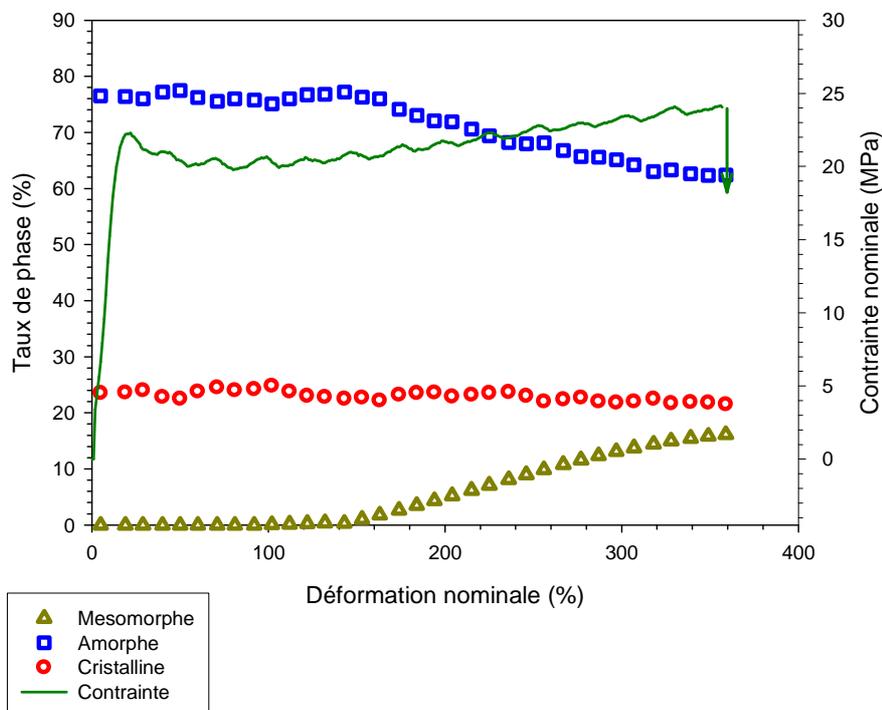
marquée que dans le cas du PLA initialement amorphe. Cela révèle une incidence très marquée du caractère semi-cristallin du matériau sur le phénomène. Il s'agit de l'orientation rapide des chaînes liantes entre les lamelles cristallines qui accommodent en premier lieu la déformation plastique du fait du phénomène de réticulation physique des cristaux.

Pour des déformations supérieures à 65%, la température de relaxation principale n'augmente que légèrement avec l'augmentation de la déformation, ce qui semble montrer que l'orientation et/ou l'état de contrainte de la phase amorphe est tel que l'état structural n'évolue plus de façon significative aux grandes déformations.

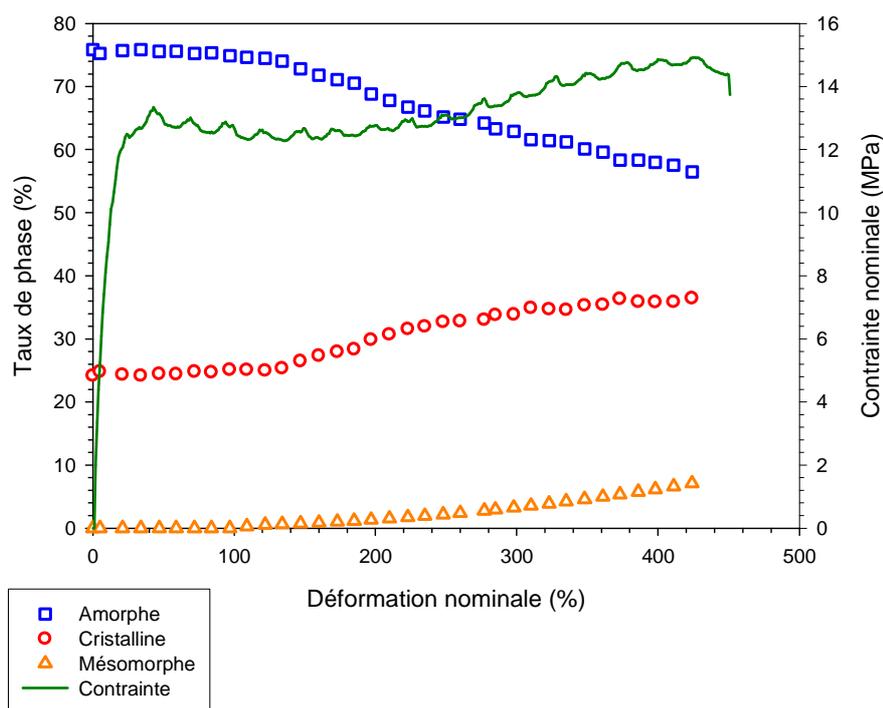
Afin d'évaluer l'influence du taux de cristallinité initial, le comportement du matériau et l'évolution structurale induite ont été étudiés pour des matériaux ayant un taux de cristallinité intermédiaire. Cette étude a été menée *in-situ* en utilisant un faisceau synchrotron, afin de s'affranchir des effets de relaxation ce qui, tout comme dans le cas de l'étude menée sur les échantillons initialement amorphes, nous a obligés à utiliser une autre forme d'éprouvette et une vitesse de sollicitation plus faible.

#### IV.3.c.ii) Evolution structurale pour $\chi_c = 24\%$

L'évolution des différents taux de phase ainsi que l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation pour des températures d'étirage de 65°C et 75°C sont rapportées sur les figure IV.3.21.a&b respectivement.



(a)



(b)

Fig IV.3.21 : Evolution des taux des phases pour un échantillon ayant un taux de cristallinité de 24% déformé (a) à  $T_d = 65^\circ\text{C}$  et (b) à  $T_d = 75^\circ\text{C}$

Concernant les propriétés mécaniques du matériau, l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale est légèrement différente du cas précédent où la vitesse de déformation était de  $0.04\text{ s}^{-1}$ . En effet, on observe tout d'abord un plateau de contrainte jusqu'à une déformation nominale d'environ 250% suivi d'un stade de durcissement structural. Finalement, la rupture apparaît vers  $\epsilon_n \approx 350\%$  pour l'échantillon étiré à  $65^\circ\text{C}$  alors que celle-ci n'est pas atteinte à  $\epsilon_n \approx 450\%$  pour  $T_d = 75^\circ\text{C}$ . Concernant l'évolution structurale, une phase mésomorphe apparaît dans les deux cas à partir de  $\epsilon_n \approx 150\%$ , la proportion de cette phase augmentant avec le taux de déformation.

D'autre part, alors que le taux de phase cristalline est constant tout au long de la déformation à  $T_d = 65^\circ\text{C}$ , dans le cas où  $T_d = 75^\circ\text{C}$ , celui-ci reste constant jusqu'à  $\epsilon_n \approx 150\%$  puis augmente avec la déformation pour atteindre une valeur de 34% à partir de 250% de déformation. La cinétique de cette évolution est très semblable à celle observée dans le cas d'un échantillon initialement amorphe déformé à  $T_d = 90^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon} = 0.04\text{s}^{-1}$ .

L'étude des profils azimutaux de la raie principale (110)/(200) à ces deux températures d'étirage laisse apparaître le même type de comportement que précédemment à savoir un premier stade durant lequel l'intensité augmente autour de  $\varphi = 20^\circ$  suivi d'un second stade où l'augmentation de l'intensité se concentre sur l'équateur, stade caractéristique d'une orientation des chaînes dans les cristaux et les domaines mésomorphes selon l'axe de sollicitation.

A titre d'exemple, l'évolution des profils d'intensité azimutaux obtenue pour  $T_d = 75^\circ\text{C}$  est rapporté sur la figure IV.3.22

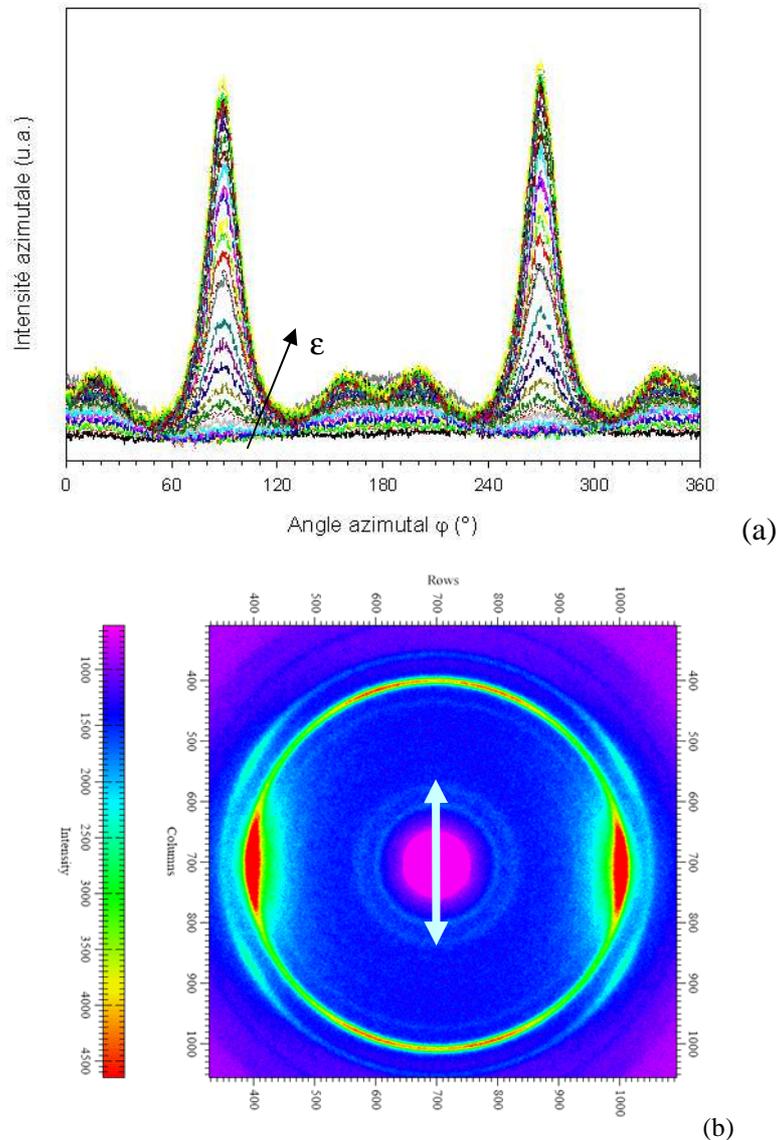


Fig IV.3.22 : (a) Profils d'intensité azimutaux de la raie principale obtenus pour les échantillons déformés à  $75^\circ\text{C}$  de différents taux et (b) cliché WAXS typique montrant l'orientation oblique des lamelles cristallines

Sur cette figure il apparaît que durant toute la déformation, des cristaux sont en position oblique par rapport à l'axe de sollicitation. Cette orientation atypique des cristaux sera détaillée dans le chapitre V.2.

#### [IV.3.c.iii\) Evolution structurale pour \$\chi\_c = 5\%\$](#)

Le dernier matériau étudié est un PLA ayant un taux de cristallinité faible, à savoir 5%. Ce matériau a été déformé à  $T_d = 65^\circ\text{C}$  et  $T_d = 75^\circ$ . Les résultats concernant l'évolution

des différents taux de phase ainsi que de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale pour les deux températures d'étirage sont repris sur la figure IV.3.24. et IV.3.25.

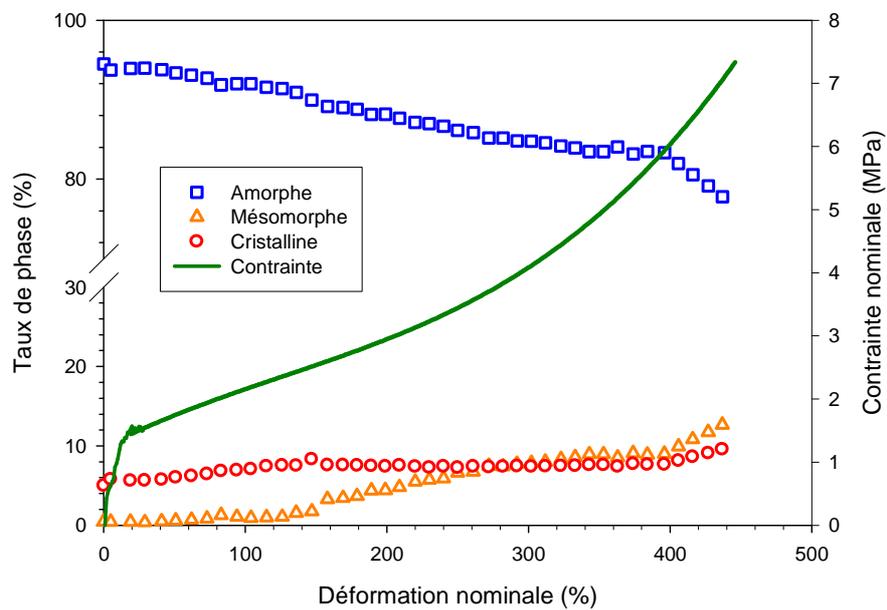


Fig IV.3.24 : Evolution des différents taux de phase en fonction de la déformation nominale pour les échantillons de PLA ayant un taux de cristallinité de 5% déformés à  $T_d = 65^\circ\text{C}$

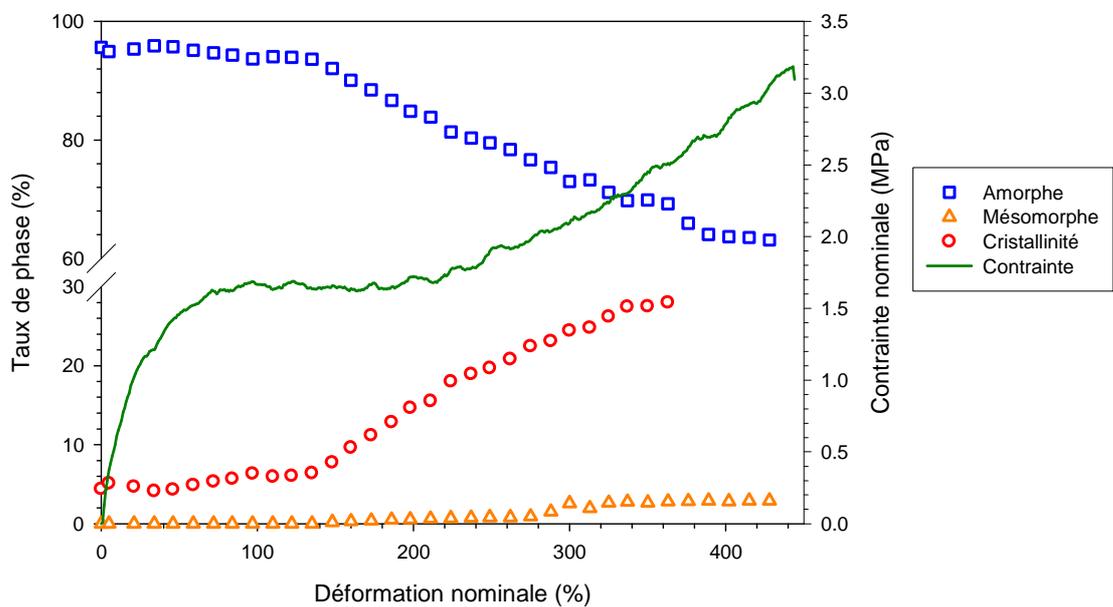


Fig IV.3.25 : Evolution des différents taux de phase en fonction de la déformation nominale pour les échantillons de PLA ayant un taux de cristallinité de 5% déformés à  $T_d = 75^\circ\text{C}$

Le comportement mécanique est similaire pour les deux conditions expérimentales, à savoir, un premier stade durant lequel la déformation se fait à contrainte constante jusqu'à  $\epsilon_n \approx 200\%$ , suivi d'un stade de durcissement.

L'évolution structurale observée est par contre différente suivant la température d'étirage. Pour  $T_d = 65^\circ\text{C}$ , le taux de cristallinité reste constant indiquant qu'aucune cristallisation n'est

induite par l'étirage comme dans le cas précédent, et que d'autre part, les cristaux initialement présents ne sont pas détruits durant l'étirage. L'analyse révèle également qu'une phase mésomorphe est induite à partir d'un taux de déformation de 150%, et que cette phase croît avec la déformation pour atteindre environ 12% avant la rupture de l'échantillon.

Pour  $T_d = 75^\circ\text{C}$ , une phase cristalline se développe durant la déformation ainsi qu'une phase mésomorphe dont le taux n'atteint que quelques pourcents en fin d'essai. La cristallisation s'amorce à 150% de déformation et plafonne à un taux d'environ 33% avant la rupture de l'échantillon. Ces résultats sont similaires à ceux observés dans des conditions de sollicitation équivalentes pour les échantillons initialement amorphes, montrant que, pour de faibles taux de cristallinité, les cristaux n'ont pas une influence majeure sur les propriétés mécaniques du matériau ainsi que sur l'évolution structurale associée.

#### IV.3.d) Analyse comparative des différents matériaux

L'évolution du taux de cristallinité en fonction de la déformation a été analysée comparativement pour des PLA de taux de cristallinité initiaux différents, dans des conditions d'étirage donnant lieu à une cristallisation induite.

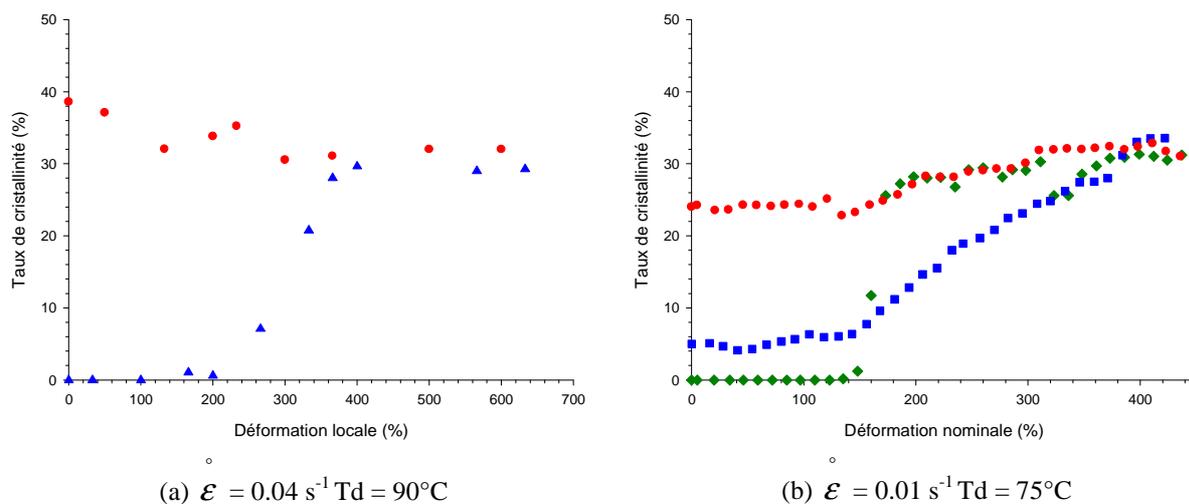


Fig IV.3.25 : Evolution du taux de cristallinité en fonction de la déformation pour des PLA avec différents taux de cristallinité initiaux

Comme le montre la figure IV.3.25, le taux de cristallinité final  $\chi_c \approx 30\%$  est indépendant du taux de cristallinité initial. Cette valeur maximale du taux de cristallinité final semble correspondre à une valeur limite pour le PLA anisotrope (*i.e.* lorsque toutes les chaînes sont orientées selon une direction préférentielle).

### IV.3.e) Etude de l'évolution structurale par SAXS

Afin de compléter l'analyse précédente de l'évolution structurale à l'échelle moléculaire et cristalline induite par la déformation, les échantillons de PLA ont été analysés en diffusion des rayons X aux petits angles afin d'accéder à des informations à une échelle mésoscopique de 1 nm à 100 nm. Les clichés présentés dans la suite de l'exposé ont été acquis *in-situ* pour des échantillons amorphes et semi-cristallins déformés dans les mêmes conditions que celles utilisées lors des expériences de diffraction des rayons X (*i.e.* vitesse de déformation initiale de  $0.01s^{-1}$ ). Les clichés représentatifs de l'évolution structurale d'un échantillon initialement semi-cristallin à hauteur de 25% déformé à 75°C sont rapportés sur la figure IV.3.26.

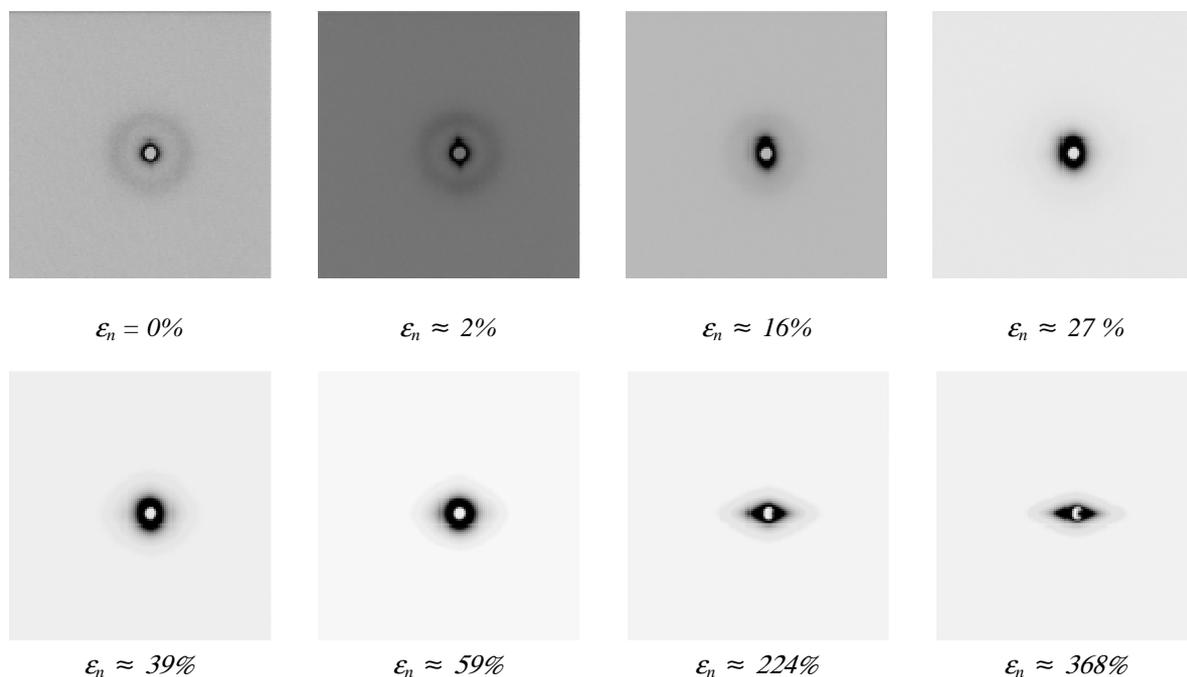


Fig IV.3.26 : Clichés SAXS obtenus pour les échantillons de PLA ayant un taux de cristallinité de 25% déformés de différents taux à 75°C (L'axe de sollicitation est vertical)

Le cliché du matériau initial non déformé révèle la présence d'un anneau de diffusion caractéristique d'une structure semi-cristalline isotrope, dont la longue période vaut 22 nm. Dès 2% de déformation, une diffusion centrale de forte intensité orientée selon l'axe de sollicitation apparaît. La très forte intensité de cette diffusion témoigne d'un contraste de densité électronique élevé entre les éléments diffusants que nous avons attribué à la création de cavités. La forme de la tache indique qu'il s'agit d'objets allongés perpendiculairement à l'axe de sollicitation.

Dans notre cas ce cliché est associé à la création de craquelures entre les lamelles cristallines, phénomène qui peut être relié aux mouvements des cristaux précédemment mis en évidence par WAXS.

Avec l'augmentation de la déformation, cette diffusion centrale s'arrondit graduellement jusqu'à un taux de déformation d'environ 60%, indiquant qu'une nouvelle diffusion se

développe dans la zone équatoriale. Pour des taux de déformation supérieurs à 60%, la tache de diffusion s'ovalise, même dans le plan équatorial, suggérant la formation de cavités allongées selon l'axe de sollicitation. Au-delà de 200%, les clichés sont typiques d'une morphologie fibrillaire, confirmant le mécanisme de déformation de Peterlin proposé précédemment. L'analyse globale de l'évolution des clichés SAXS met en lumière une transition graduelle du craquelage initial en fibrillation.

Partant de ces observations un schéma représentant l'évolution structurale à l'échelle mésoscopique durant la déformation est illustré sur la figure IV.3.27.

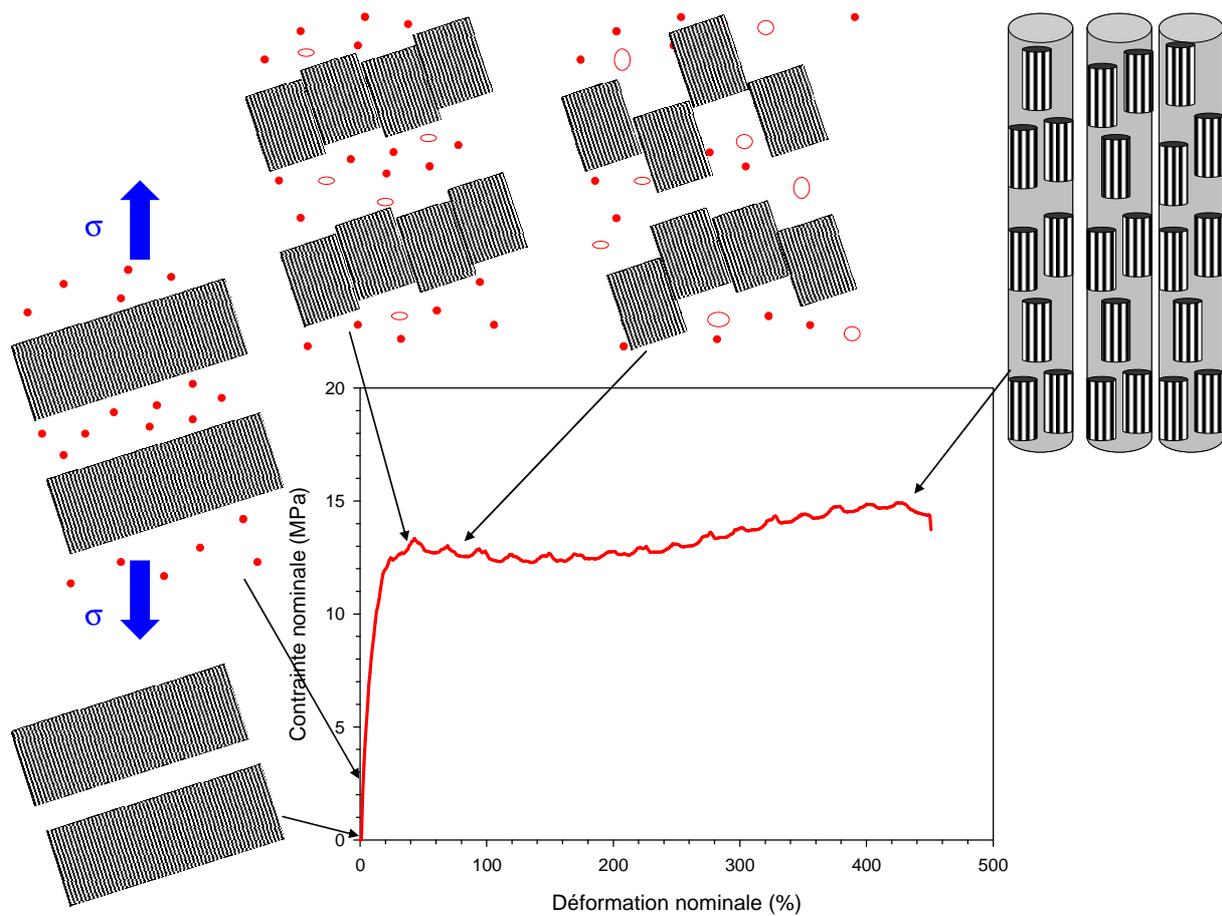


Fig IV.3.27 : Représentation schématique de l'évolution structurale lors de la déformation d'un échantillon de PLA initialement semi-cristallin ( $\chi_c = 25\%$ )

Le changement de la température de déformation pour un échantillon ayant un taux de cristallinité de 25% ne modifie pas significativement l'évolution structurale observée en diffusion X, comme l'illustre la figure IV.3.28. En effet le même type de clichés de diffusion est observé à 65°C

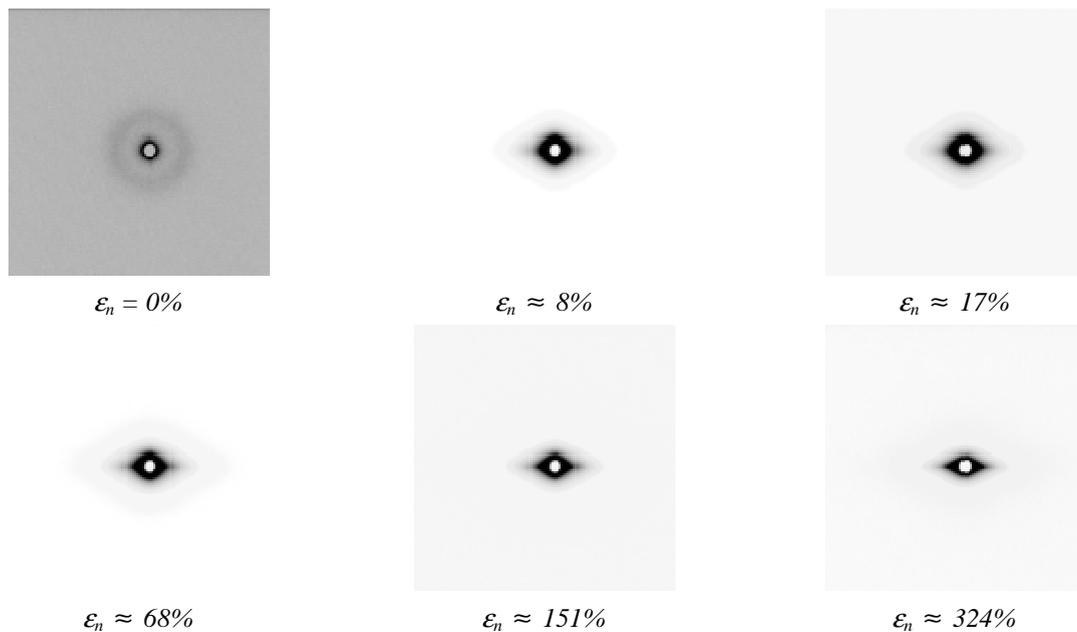


Fig IV.3.28 : Clichés SAXS obtenus à 65°C pour des échantillons de PLA ayant un taux de cristallinité de 25% déformés de différents taux (l'axe de sollicitation est vertical)

La température de déformation, dans la gamme étudiée, n'influe donc pas sur l'évolution structurale du matériau.

Les clichés de diffusion X obtenus à des températures de déformation de 75°C et 65°C, pour un échantillon de PLA ayant un taux de cristallinité de 5% sont présentés sur les figures IV.3.29 et IV.3.30 respectivement.

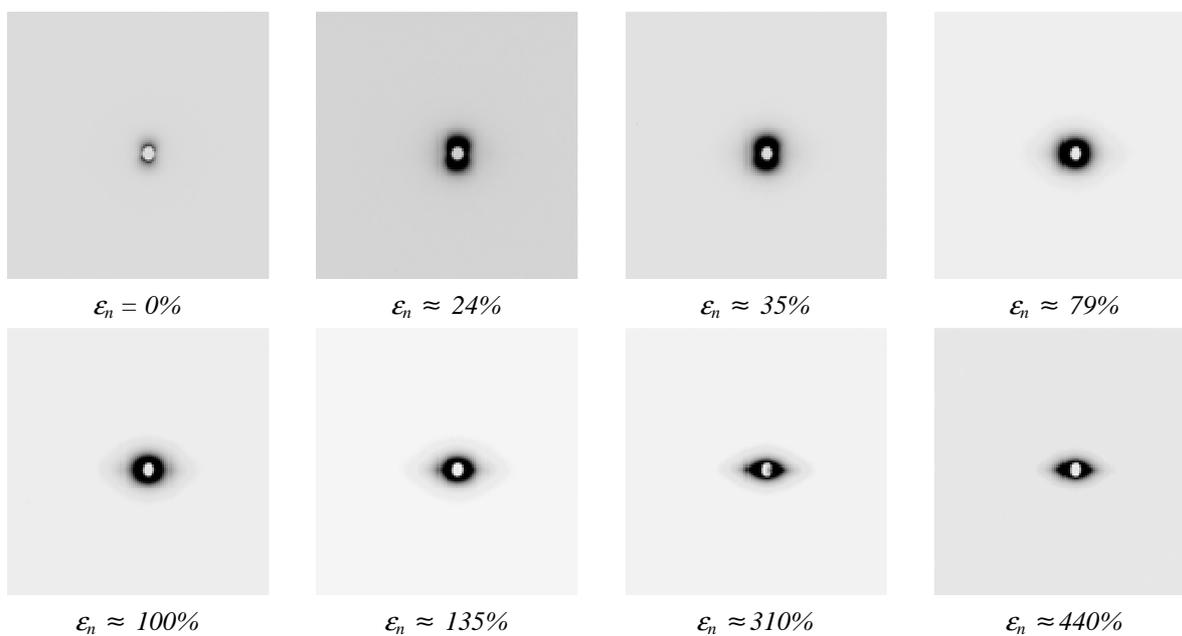


Fig IV.3.29 : Clichés SAXS obtenus à différents taux lors de la déformation du PLA ayant un taux de cristallinité de 5% à 75°C (l'axe de sollicitation est vertical)

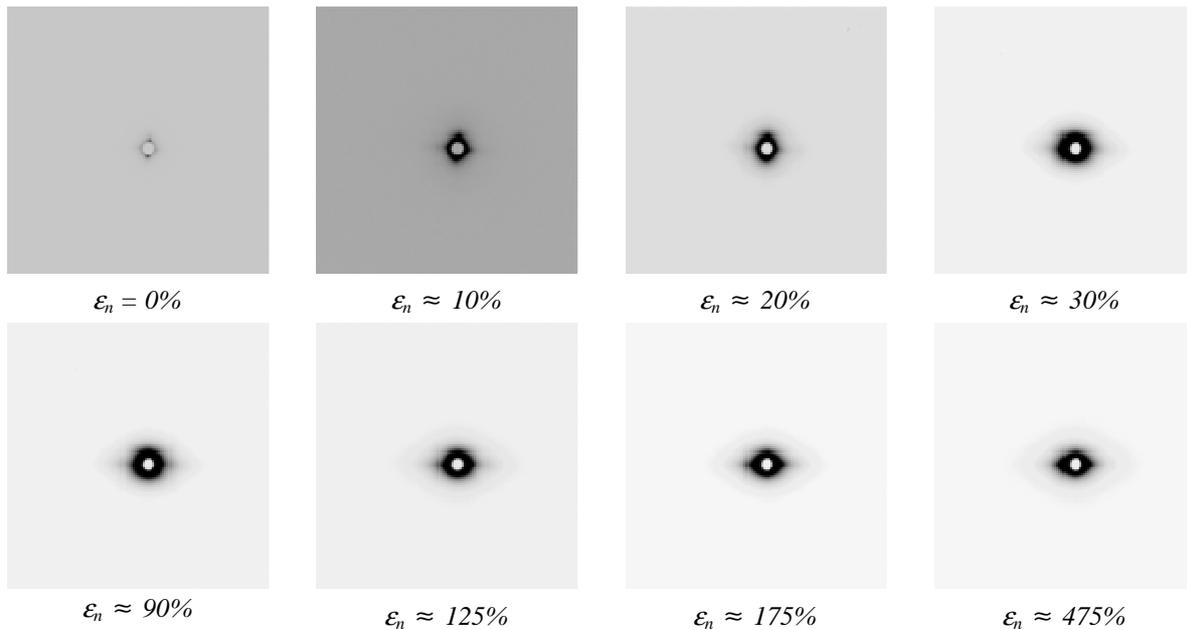


Fig IV.3.30 : Clichés SAXS obtenus à différents taux lors de la déformation du PLA ayant un taux de cristallinité de 5% à 65°C (l'axe de sollicitation est vertical)

Pour les clichés correspondants à l'échantillon isotrope non déformé, on n'observe plus d'anneau de diffusion caractéristique de la longue période car le taux de cristallinité est trop faible pour donner lieu à une périodicité inter-lamellaire. Les clichés obtenus durant la déformation sont, comme dans le cas précédent, semblables quelle que soit la température de déformation. On assiste tout d'abord à l'apparition de la diffusion centrale méridienne signe de craquelage puis au développement graduel de la diffusion équatoriale résultant de la fibrillation

Cette étude montre donc l'influence du taux de cristallinité sur l'évolution structurale durant la déformation du PLA, et souligne également l'aspect complexe de cette structuration. A l'échelle moléculaire, l'étude WAXS a montré, d'une part que la cristallinité accélère la cinétique de la formation de la phase mésomorphe et, d'autre part, que les cristaux initiaux sont déstructurés durant la déformation. A l'échelle mésoscopique, l'étude SAXS a montré que durant les premiers stades de la déformation des échantillons de PLA semi-cristallin, un phénomène de cavitation intervenait dans les premiers stades de la déformation plastique et qu'ensuite la déformation était accommodée par le mécanisme de transformation fibrillaire.

## **Conclusions du chapitre**

- Le taux de cristallinité initial a une influence significative sur le comportement mécanique du matériau
- Une phase mésomorphe est induite dès les premiers stades de la déformation dans le cas d'échantillon de PLA semi-cristallins et ce quelle que soit  $T_d \Rightarrow$  la phase cristalline modifie la dynamique des chaînes
- Pour  $T_d \approx T_g$  seule une phase mésomorphe est induite durant la déformation
- Pour  $T_d \geq T_g$ , une phase mésomorphe ainsi qu'une phase cristalline sont induites durant la déformation
- La déformation induit une déstructuration des cristaux initialement présents et la formation de « cristaux mécaniques » qui ont une structure différente des cristaux initiaux
- Le taux de cristallinité final du matériau, de l'ordre de 30%, est indépendant du taux de cristallinité initial
- La déformation du PLA semi-cristallin peut-être décomposée en deux stades :
  - Un stade où la déformation se fait à cristallinité constante durant lequel les mécanismes de déformation sont de type fragmentation et basculement des cristaux. Durant ce stade on assiste également à une cavitation du matériau suggérant un processus de séparation inter-lamellaire
  - Un stade durant lequel le taux de cristallinité évolue du fait de l'activation du mécanisme de transformation fibrillaire

## Références

- [Bart1] Bartzak Z., Cohen R.E., Argon A.S.  
Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression  
*Macromolecules*, **1992**, 25, 4692-4704
- [Barto1] Bartolotta A., Di Marco G., Farsaci F., Lanza M., Pieruccini M.  
DSC and DMTA study of annealed cold-drawn PET: a three phase model interpretation  
*Polymer*, **2003**, 44, 5771-5777
- [Bass1] Bassigny, V., Séguéla, R., Rietsch, F., Jasse, B.  
Tensile drawing of poly(aryl ether ether ketone): 1. Birefringence, infra-red dichroism and shrinkage-stress measurements  
*Polymer*, **1993**, 34, 4052-4059
- [Davi1] David L. Quinson R., Gauthier C., Perez J.  
The role of anelasticity in high stress mechanical response and physical properties of glassy polymers  
*Polymer Engineering and Science*, **1997**, 37, 1633-1640
- [Detr1] Detrez F.  
Nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristallins : Etude in-situ par microscopie à force atomique et modélisation  
Sous la direction de Roland Séguéla – Université des Sciences et Technologies de Lille, **2008**, 154 pages
- [Katt1] Kattan M., Dargent E., Grenet J.  
Three phase model in drawn thermoplastic polyesters: comparison of differential scanning calorimetry and thermally stimulated depolarisation currents experiments  
*Polymer*, **2002**, 43, 1399-1405
- [Kihol] Kiho H., Peterlin A., Geil P.H.  
Polymer deformation IV. Twinning and phase transformation of Polyethylene single crystals as a function of stretching direction  
*Journal of applied physics*, **1964**, 35, 1599-1605
- [Kont1] Kontou E., Spathis G.  
Structural rearrangements during yielding of Glassy Polymers  
*Polymer Engineering and Science*, **1998**, 38, 1443-1449
- [Lebo1] Le Bourvellec G., Monnerie L., Jarry J.P.  
Amorphous orientation and strain induced crystallization in uniaxially stretched poly(ethylene terephthalate glycol)  
*Polymer*, **1986**, 27, 856-860

- [Li1] Li Z.M., Huang C.G., Yang W., Yang M.B., Huang R.  
Morphology dependent double yielding in injection molded Polycarbonate/Polyethylene blends.  
*Macromolecular Materials and Engineering*, **2004**, 289, 1004-1011
- [Lin1] Lin X.D., Jia D., Leung F.K.P., Cheung W.L.  
Study of poly(ethylene terephthalate)/Polypropylene composites. II. Solide-state drawing behavior  
*Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 93, 1989-2000
- [Mahe1] Mahendrasingam A., Blundell D.J., Parton M., Wright A.K., Rasburn J., Narayanan T., Fuller W.  
Time resolved study of oriented crystallization of poly(lactic acid) during rapid tensile deformation  
*Polymer*, **2005**, 46, 6009-6015
- [Mahe2] Mahendrasingam A., Blundell D.J., Martin C., Urban V., Narayanan T., Fuller W.  
Time resolved WAXS study of the role of mesophase in oriented crystallisation of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) copolymers  
*Polymer*, **2005**, 46, 6044-6049
- [Mura1] Muramatsu S., Lando J.B.  
Double yield points in Poly(tetramethylene Terephthalate) and its copolymers under tensile loading  
*Polymer engineering and science*, **1995**, 35, 1077-1085
- [Ocon1] O'Connor A., Riga A., Turner II J.F.  
Determination of crystalline content gradients in cold-drawn poly-l-lactic acid films by DSC  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2004**, 76, 455-470
- [Pan1] Pan J.L., Li Z.M.  
Double-yielding behavior in injection –molded Polycarbonate/High density polyethylene/Ethylene-Vinyl Acetate copolymers blends.  
*Journal of applied polymer science*, **2008**, 108, 287-294
- [Pan2] Pan P., Liang Z., Zhu B., Dong T., Inoue Y.  
Roles of physical aging on crystallization kinetics and induction period of Poly(l-lactide).  
*Macromolecules*, **2009**, 41, 8011-8019
- [Pene1] Penel, L., Djezzar, K., Lefebvre, J.-M., Séguéla, R., Fontaine, H.  
Tensile drawing of ethylene/vinyl alcohol copolymers: II. Investigation of the strain-induced mesomorphic structure  
*Polymer* **1998**, 39, 4279-4287

- [Pere1] Perez J.  
Physique et mécanique des polymères amorphes  
Chapitre VI : Vieillissement physique des polymères amorphes  
*Edition Lavoisier*, **1992**, 384pages
- [Plut1] Pluta M., Galeski A.  
Plastic deformation of amorphous poly(L/DL-lactide) : structure evolution and physical properties  
*Biomacromolecules*, **2007**, 8, 1836-18743
- [Sasa1] Sasaki S., Asakura T.  
Helix distortion and crystal structure of the  $\alpha$ -Form of Poly(L-lactide)  
*Macromolecules*, **2003**, 36, 8385-8390
- [Ségu1] Séguéla R., Rietsch F.  
Double yield-point in polyethylene under tensile loading  
*Journal of Material sciences Letters*, **1990**, 9, 46-47
- [Ségu2] Séguéla R., Gaucher-Miri V.  
Tensile yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidences of two thermally activated processes  
*Macromolecules*, **1997**, 30, 1158-1167
- [Segu3] Seguela, R., Rietsch, F.  
On the isomorphism of ethylene/alpha-olefin copolymers.  
*Journal of polymer science. Polymer letters edition*, **1986**, 24, 29-33
- [Sola1] Solarski S., Ferreira M., Devaux E.  
Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry  
*Polymer*, **2005**, 45, 11187-11192
- [Shan1] Shan G.F., Yang W., Xie B.H., Li Z.M., Chen J., Yang M.B.  
Double yielding behaviors of polyamide6 and glass bead filled polyamide 6 composites  
*Polymer Testing*, **2005**, 24, 704-711
- [Sun1] Sun D.C., Magill J.H.  
Thermal interactions in oriented polymeric materials: shrinkage, Crystallization, and melting.  
*Polymer Engineering and Science*, **1989**, 29, 1503-1509
- [Varm1] Varma P., Jabarin S.A.  
Properties and kinetics of thermally crystallized oriented polyethylene terephthalate (PET)  
*Journal of Engineering and Applied Science* 2,**1996** , 2045-2057

[Zhan1] Zhang J., Tashiro K., Tsuji H., Domb A.J.  
Disorder to order phase transition and multiple melting behavior of Poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC  
*Macromolecules*, **2008**, 41, 1352-1357

---

## **Chapitre V :**

### **Etude des mécanismes de déformation mis en jeu lors de la déformation du PLA**

#### **V.1) PLA amorphe déformé à $T < T_g$**

---

<b>V.1.a) Etude du comportement mécanique.....</b>	<b>231</b>
<b>V.1.b) Etude d'un échantillon ayant un comportement fragile .....</b>	<b>232</b>
V.1.b.i) Analyse morphologique .....	232
V.1.b.ii) Etude de la cinétique du craquelage .....	236
<b>V.1.c) Etude d'un échantillon ayant un comportement ductile .....</b>	<b>237</b>
<b>V.1.d) Etude de l'influence de la température d'étirage .....</b>	<b>241</b>
<b>V.1.e) Etude <i>in-situ</i> du craquelage par SAXS.....</b>	<b>243</b>
<b>V.1.f) Relations entre mécanismes de déformation et propriétés mécaniques .....</b>	<b>245</b>
<b>V.1.g) Influence du vieillissement sur les mécanismes de déformation.....</b>	<b>247</b>
V.1.g.i) Analyse morphologique d'un échantillon de PLA vieilli fragile.....	251
V.1.g.ii) Analyse morphologique d'un « échantillon ductile » : phénomène de.....	254
<i>stick-slip</i> .....	254
<b>V.1.h) Inhibition du phénomène de crazing.....</b>	<b>256</b>
<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>260</b>
<b>Références .....</b>	<b>284</b>



### V.1.a) Etude du comportement mécanique

La caractérisation et la compréhension des mécanismes de déformation mis en jeu lors de la déformation des polymères est un aspect primordial dans l'étude des relations entre la structure et les propriétés d'un matériau. Dans cette partie il sera question, d'une part de caractériser les mécanismes de déformation mis en jeu lors de la déformation du PLA sous sa température de transition vitreuse et, d'autre part, d'analyser l'influence du vieillissement physique du matériau sur ces mécanismes de déformation. La figure V.1.1 reprend les courbes contrainte – déformation nominales déjà présentées au chapitre IV.2.

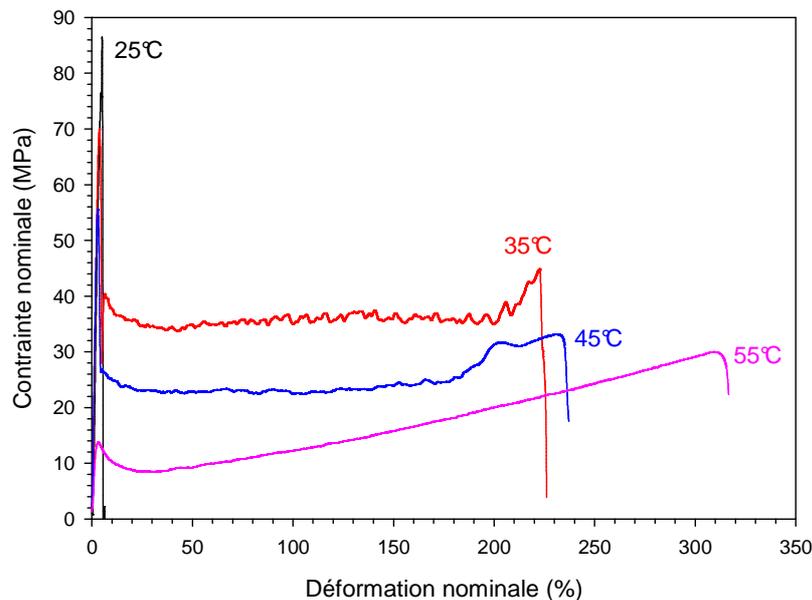


Fig V.1.1 : Courbes contrainte-déformation nominales du PLA déformé à  $T < T_g$   $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$

Comme il a déjà été souligné, une transition d'un comportement fragile vers un comportement ductile du matériau est observée avec l'augmentation de la température de sollicitation vers  $T_d = 35^\circ\text{C}$  pour la vitesse de déformation utilisée. Afin de compléter la caractérisation de cette transition fragile-ductile et étant donné l'équivalence entre temps et température pour les polymères, nous avons mis en évidence, en faisant varier la température ainsi que la vitesse de déformation initiale, trois zones associées à trois types de comportements comme l'illustre la cartographie de la figure V.1.2.

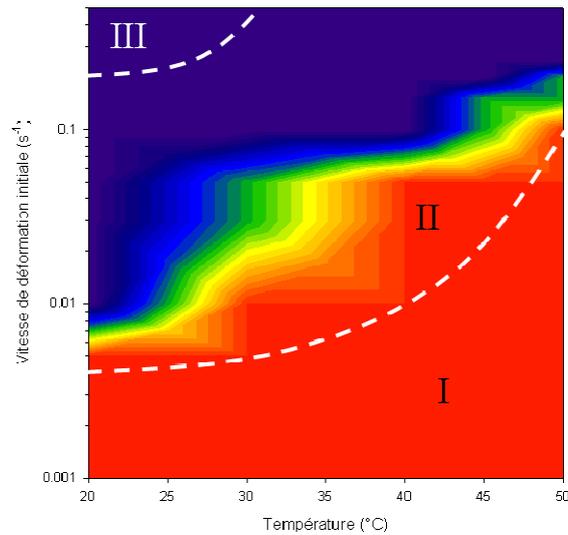


Fig V.1.2 : Cartographie du comportement du PLA en fonction des conditions de sollicitation

Le premier comportement (I) correspond aux conditions pour lesquelles l'échantillon est ductile et est capable de propager une quantité importante de plasticité. Dans ce cas, la déformation se fait par nucléation et propagation d'une striction le long de l'échantillon. Le second comportement (II) correspond à la formation d'une striction suivie immédiatement de la rupture de l'échantillon dès l'amorce de la striction. Finalement le dernier type de comportement (III) correspond à la rupture du matériau avant qu'une striction ait pu être créée, c'est-à-dire avant le seuil d'écoulement.

Ce type de transition, déjà observé pour d'autres polymères, s'explique généralement par une transition entre les mécanismes de déformation. Ainsi, les mécanismes de déformation mis en jeu lors de la déformation ont été étudiés en relation avec le caractère ductile ou fragile présenté par le matériau lors de sa sollicitation.

## **V.1.b) Etude d'un échantillon ayant un comportement fragile**

### V.1.b.i) Analyse morphologique

Sur les figures V.1.3.a et V.1.3.b sont rapportées les micrographies de la zone de rupture réalisées en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage (MEB) pour un échantillon déformé à 25°C à  $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$ .

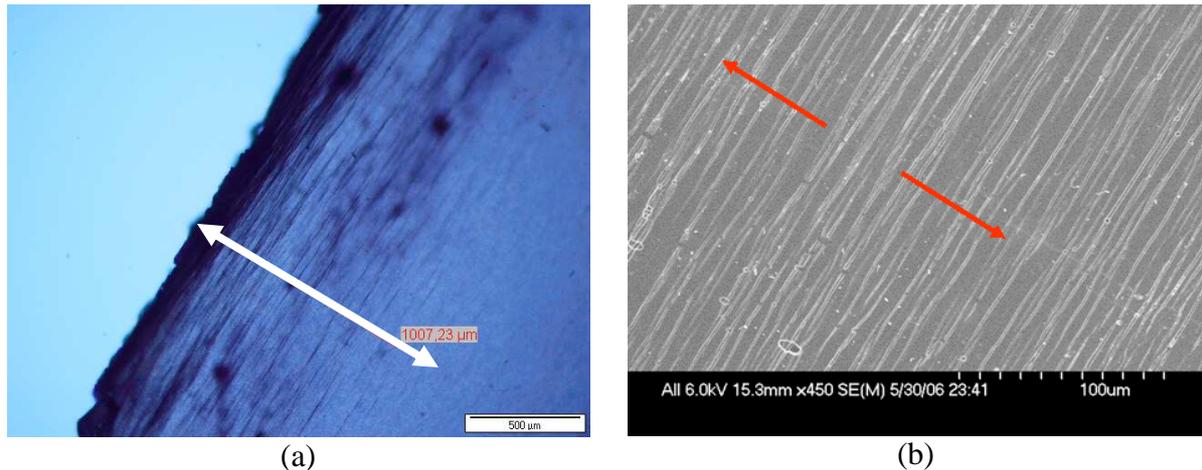


Fig V.1.3 : micrographies (a) optique et (b) MEB de la zone de rupture d'un échantillon de PLA fragile

La micrographie optique montre la présence d'ouvertures perpendiculaires à l'axe de sollicitation localisées autour de la zone de rupture de l'échantillon, sur une longueur d'environ 1 mm. Les observations MEB indiquent que la densité de ces ouvertures est très importante près de la zone de rupture et diminue avec l'éloignement, jusqu'à être nulle à des distances supérieures à environ 2 mm de la zone de rupture.

Deux types d'objets peuvent correspondre à ces ouvertures, à savoir, des fissures ou des craquelures, la distinction n'étant pas possible à partir des micrographies obtenues à cause de la « faible » résolution de ces techniques. Cependant, la densité de défauts observée et la confrontation aux données de la littérature incitent à retenir les craquelures comme mécanisme d'endommagement.

Ces observations permettent donc d'expliquer le comportement fragile du matériau observé à cette température, dû à la présence de ces craquelures qui se transforment en fissures pour une déformation critique des fibrilles.

Afin de confirmer à quel type d'objet correspondent ces ouvertures, l'échantillon déformé a été analysé par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Un exemple de cliché obtenu est présenté sur la figure V.1.4.a.

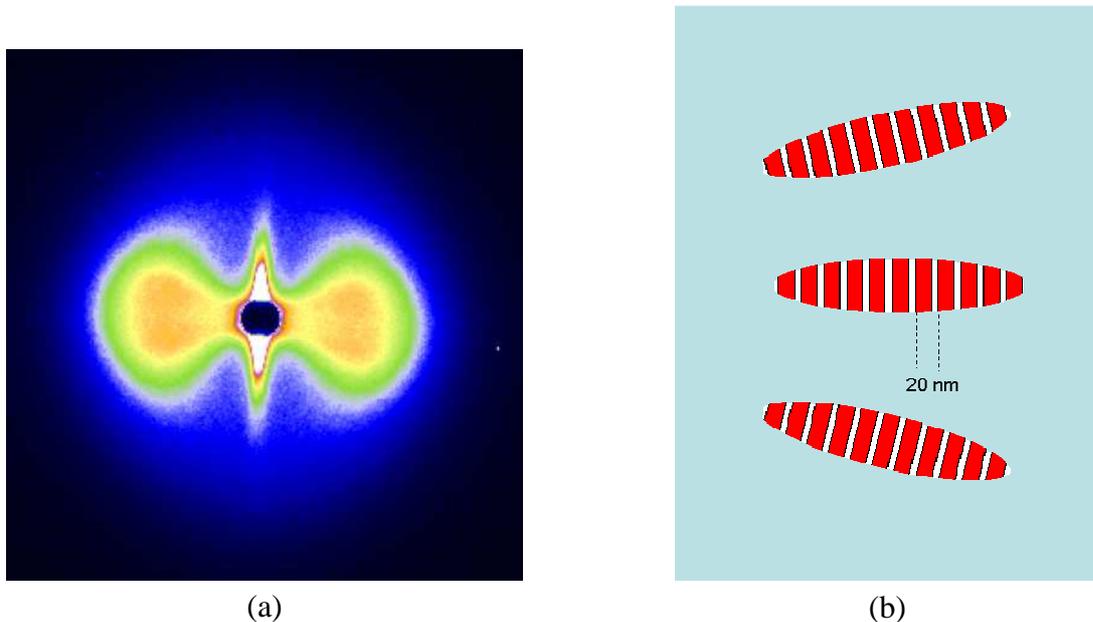
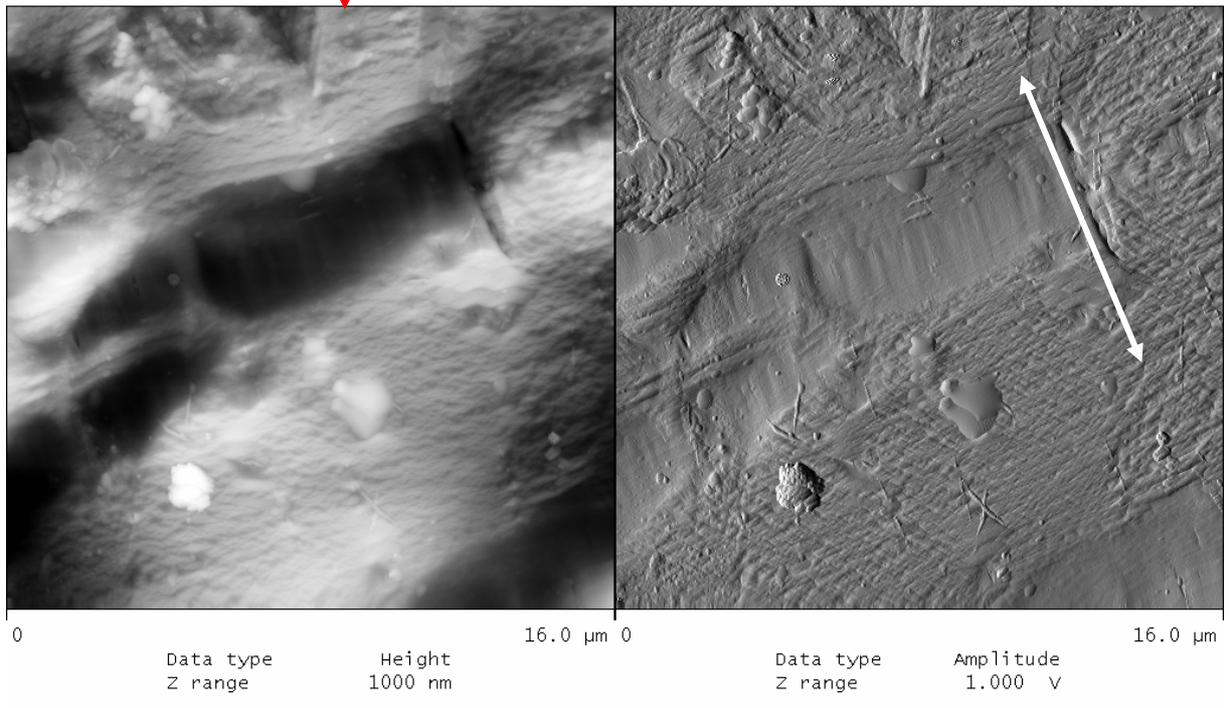
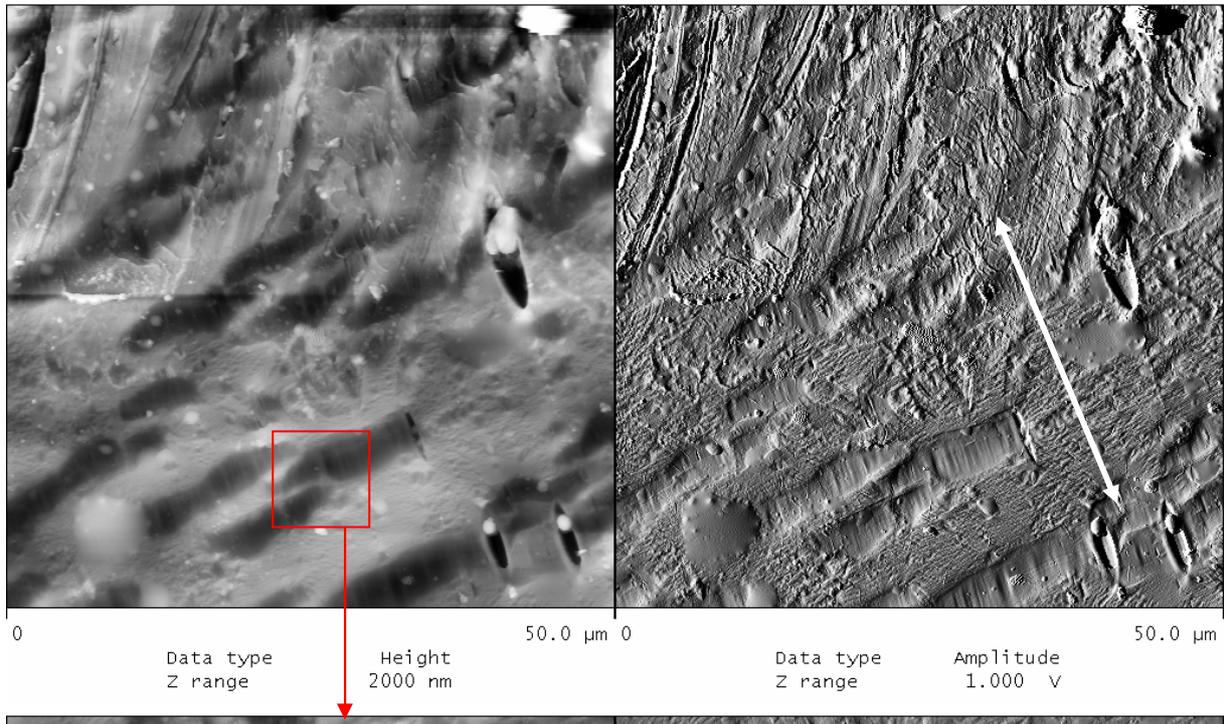


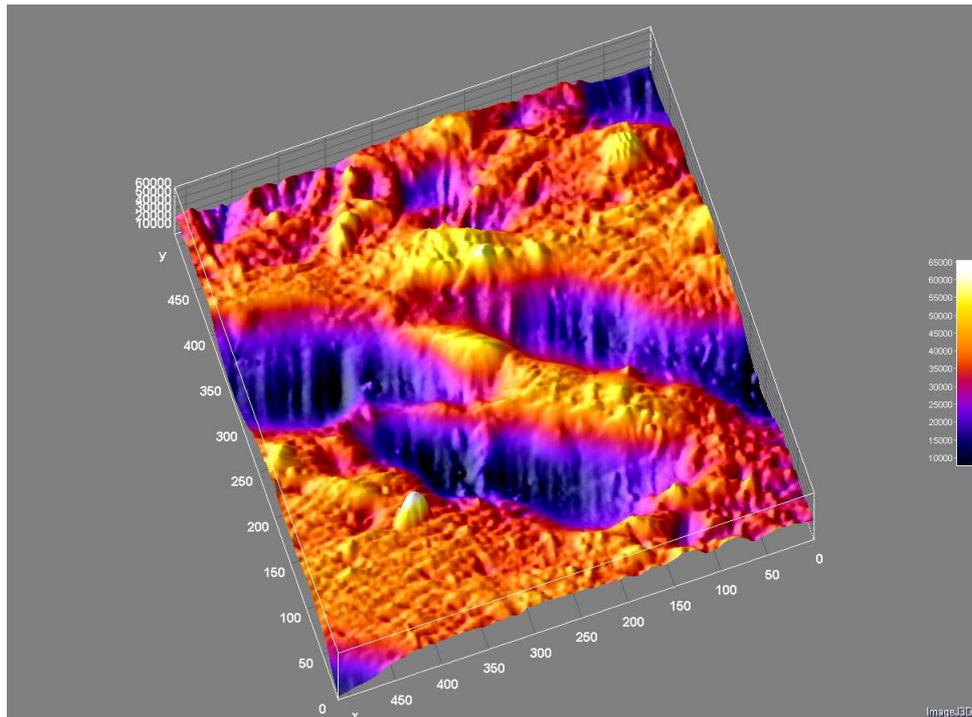
Fig V.1.4 : (a) cliché SAXS pris au niveau de la zone de rupture d'un échantillon de PLA ayant un comportement fragile et (b) schéma de la structure associée (l'axe de sollicitation est vertical)

Le cliché obtenu, typique d'une craquelure (cf Chap I.4), confirme donc l'attribution précédemment faite à partir des clichés obtenus en microscopie. Par ailleurs, la forme des deux lobes équatoriaux observée sur ce cliché indique qu'il existe une dispersion dans l'orientation des fibrilles, ces dernières n'étant pas toutes perpendiculaires à l'axe de sollicitation comme l'illustre la figure V.1.4. Cette « désorientation » des craquelures peut être attribuée à la modification locale de l'état de contrainte due aux craquelures voisines.

Finalement, à partir des clichés obtenus, il a été possible de déterminer une valeur moyenne de la distance inter-fibrilles dans les craquelures de l'ordre de 20 nm. L'analyse de différentes parties de l'échantillon a montré que la structure des craquelures évolue suivant la zone observée. En particulier, l'épaisseur des craquelures diminue avec l'éloignement de la zone de rupture.

La présence de craquelures a par ailleurs pu être confirmée par microscopie à force atomique (AFM), technique qui possède une meilleure résolution que le MEB. Un exemple d'images obtenues est présenté sur la figure V.1.5 sur laquelle figurent à gauche les images hauteur et à droite les images amplitude obtenues à proximité de la zone de rupture pour un échantillon étiré à température ambiante





**Fig V.1.5 : Images AFM de la zone de rupture d'un échantillon de PLA fragile**

De nombreuses zones sombres, qui correspondent à des zones plus basses, sont observées perpendiculairement à l'axe de sollicitation sur les images hauteur. A l'intérieur de ces zones, qui correspondent aux ouvertures observées en microscopie optique, on peut apercevoir une alternance de fibrilles (zones blanches) et de micro-vides (zones sombres) orientés selon l'axe de sollicitation. Les objets observés ici sont donc des craquelures ce qui confirme l'analyse SAXS précédente.

#### V.1.b.ii) Etude de la cinétique du craquelage

Nous nous sommes intéressés à la cinétique de formation de ces craquelures. Pour cela, des échantillons ont été déformés à  $0.01 \text{ s}^{-1}$  à différents taux à une température de  $25^\circ\text{C}$  puis ont ensuite été analysés par SAXS. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.1.6 sur laquelle sont rapportées la courbe contrainte - déformation nominales ainsi que les clichés de diffusion obtenus aux taux indiqués par les flèches.

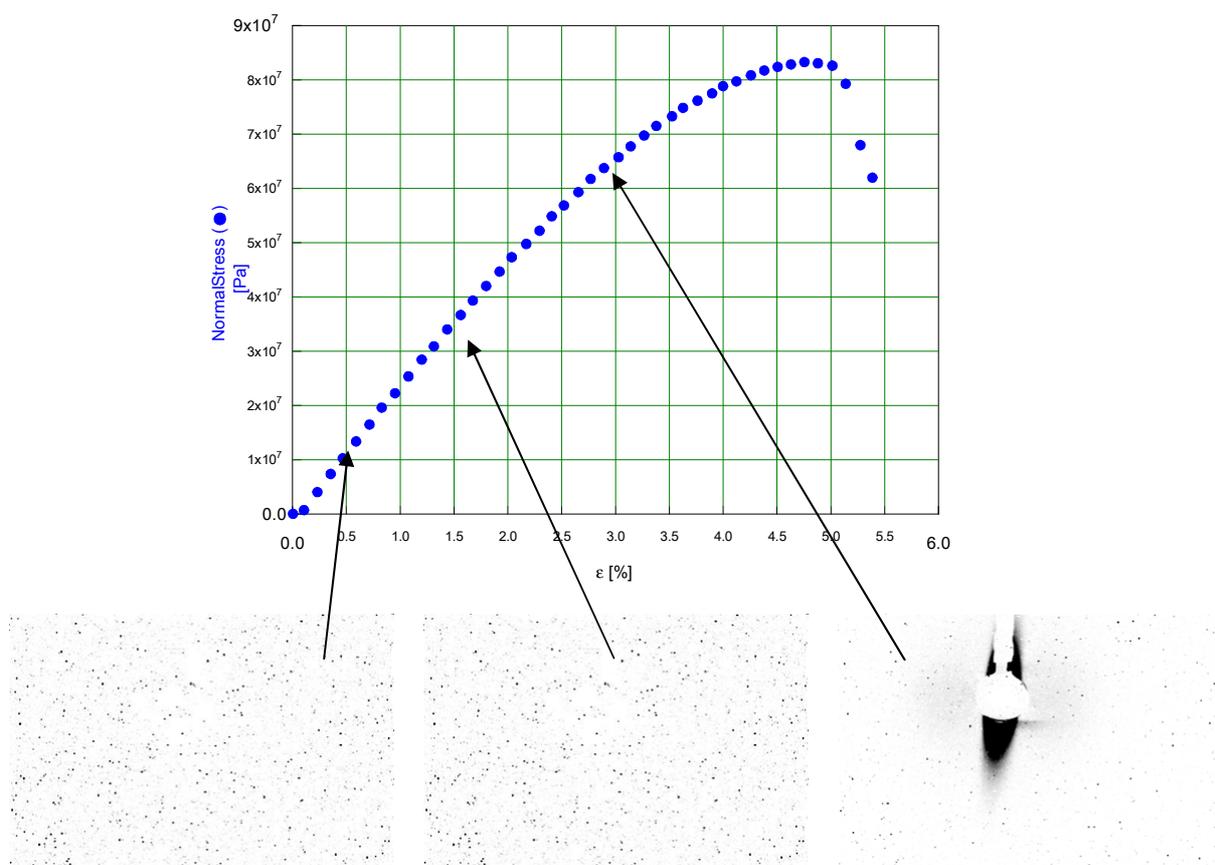


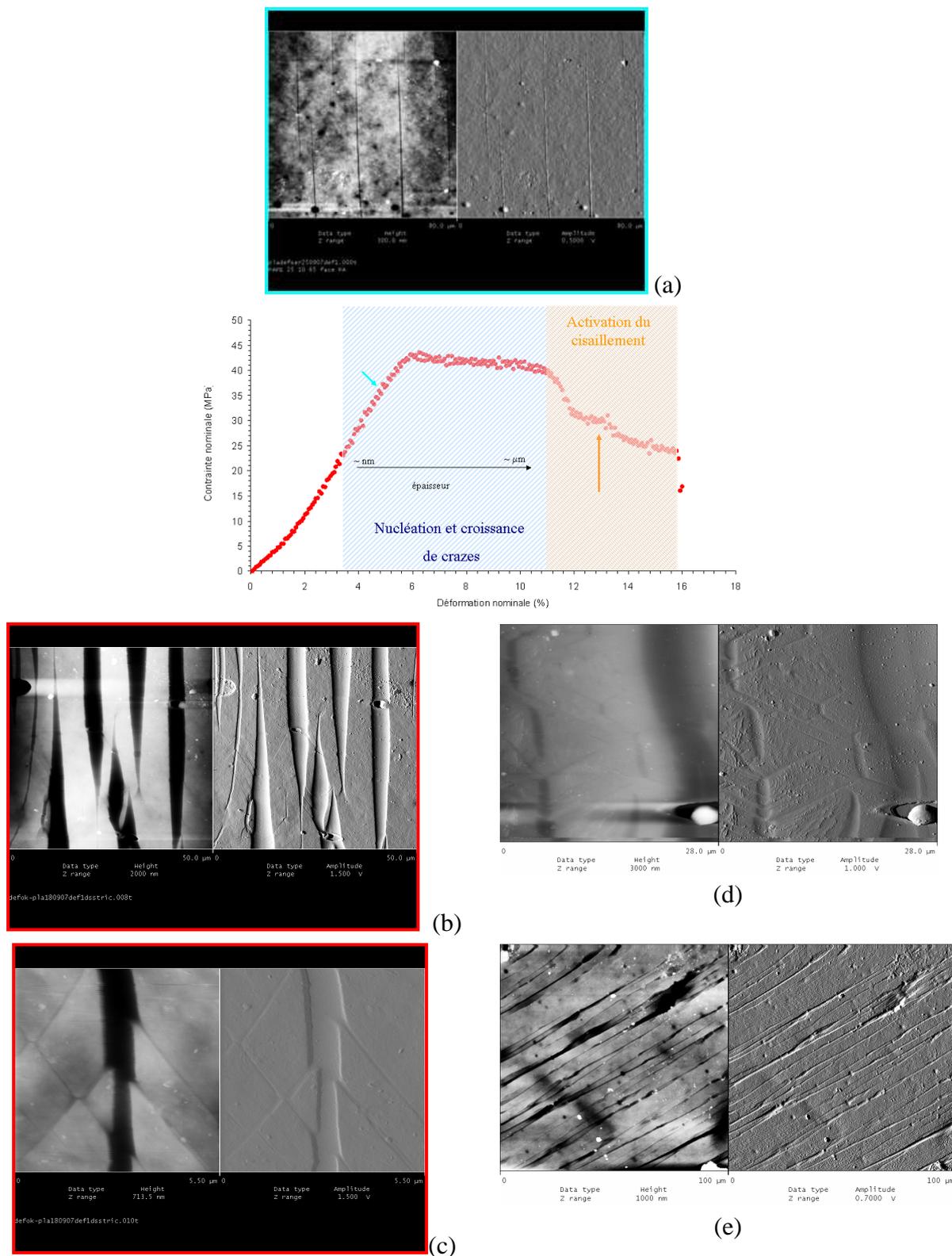
Fig V.1.6 : Courbe contrainte-déformation nominales et clichés SAXS associés obtenus lors de l'étirage d'un échantillon de PLA à  $T_d = 25^\circ\text{C}$   $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$  (l'axe de sollicitation est vertical)

Les résultats montrent que, pour cette vitesse de déformation, des craquelures sont nucléées vers 3% de déformation comme en atteste le cliché SAXS obtenu à ce taux de déformation. L'amorçage des craquelures est donc initié avant le seuil d'écoulement plastique. Bien que généralement ce point est considéré comme celui à partir duquel de la plasticité est induite au sein du matériau, dans le cas du PLA l'endommagement, débute durant le stade viscoélastique. Ainsi, c'est le mécanisme de craquelage qui est responsable du caractère fragile du PLA.

### **V.1.c) Etude d'un échantillon ayant un comportement ductile**

Une attention particulière a été portée aux mécanismes de déformation mis en jeu dans les conditions de sollicitation pour lesquelles le PLA est ductile. Les échantillons ont été caractérisés au cours d'une déformation « *in-situ* » par microscopie à force atomique (AFM) afin de minimiser les effets de relaxation pouvant intervenir lors de la décharge de l'échantillon. Dans notre cas, le terme « *in-situ* » est tout de même à pondérer car le temps d'acquisition d'une image est d'environ 20 minutes et, bien que l'échantillon soit gardé en tension lors de l'acquisition de l'image, il est nécessaire de le laisser relaxer environ 30 min avant de pouvoir acquérir une image.

Les résultats présentés sur la figure V.1.7, ont été obtenus lors d'une déformation à température ambiante à une vitesse de déformation initiale de  $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



**Fig V.1.7 : Courbe contrainte-déformation nominale et images AFM associées d'un échantillon de PLA ayant un caractère ductile (images prises à différents stades de la déformation, axe de sollicitation horizontal).**

Les images AFM prises avant le seuil d'écoulement (Fig V.1.7a) confirment les résultats obtenus précédemment par SAXS, à savoir, l'amorçage craquelures durant le stade

viscoélastique aux alentours de 3% de déformation. En effet, pour ce taux de déformation, des craquelures de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur sont observées perpendiculairement à l'axe de sollicitation. L'épaisseur de ces craquelures croît ensuite avec l'augmentation de la déformation pour atteindre une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres avant le seuil d'écoulement. Paradoxalement, bien que la diffusion des rayons X sur des échantillons déformés dans les mêmes conditions confirme que les objets observés soient des craquelures, aucune fibrille n'est observée sur les images AFM probablement à cause du fait qu'elles sont situées en profondeur et donc n'interagissent pas avec la pointe.

Une fois le seuil d'écoulement atteint, vers  $\epsilon_n \approx 5\%$ , un stade de déformation plastique homogène est observé. Lors de ce plateau de contrainte, l'épaisseur des craquelures augmente jusqu'à atteindre environ  $1\mu\text{m}$ . Ensuite, pour  $\epsilon_n \approx 10\%$ , une striction est nucléée et se propage le long de l'éprouvette comme en témoigne la chute de contrainte observée suivie d'un plateau de contrainte. Afin de mettre en évidence les modifications induites par la striction, les zones de part et d'autre de celle-ci ont été analysées.

Tout d'abord, en ce qui concerne la zone située en tête de striction, c'est-à-dire la zone très peu déformée, des bandes inclinées par rapport à l'axe de sollicitation sont observées, comme l'illustre les images V.1.7.b&d. Ces bandes indiquent que le mécanisme de cisaillement est activé. L'angle entre l'axe de sollicitation et ces bandes de cisaillement est d'environ  $50^\circ$  ; cette valeur a déjà été observée dans d'autres matériaux comme le Polyamide 6 [Ferr1-2], le polypropylène [Frie1] et le polystyrène [Wu1].

Une analyse plus fine de la structure d'une zone où coexistent craquelures et bandes de cisaillement est présentée sur la figure V.1.7.c. Il apparaît clairement que la lèvre de la craquelure n'est plus lisse, contrairement au cas précédemment étudié, mais présente des discontinuités en forme de « marches d'escaliers », la hauteur de ces marches correspondant à la quantité de plasticité propagée par la bande de cisaillement. Cette quantité de plasticité propagée, de l'ordre de 100 nm, indique que le mécanisme mis en jeu ici est donc du *fine-slip* (cf chap I.4).

La morphologie observée dans la striction est présentée sur les figures V.1.7.e. Comme le montrent ces images l'épaisseur des craquelures a fortement augmenté durant le passage de la striction, jusqu'à atteindre une dizaine de microns. Cette augmentation de l'épaisseur est due au fort taux de déformation induit par la striction, qui, par mesure post-mortem, a été évalué à 200%. Sur ces images on observe également des craquelures dont certaines parties sont légèrement inclinées par rapport à l'axe de sollicitation à cause de l'interaction avec des bandes de cisaillement. Néanmoins, l'angle entre les craquelures inclinées et l'axe de sollicitation est très inférieur à celui précédemment observé, probablement à cause des modifications morphologiques induites par le passage de la striction.

Le cliché SAXS correspondant pris dans la zone strictionnée, rapporté sur la figure V.1.18.a, confirme les observations faites en microscopie.

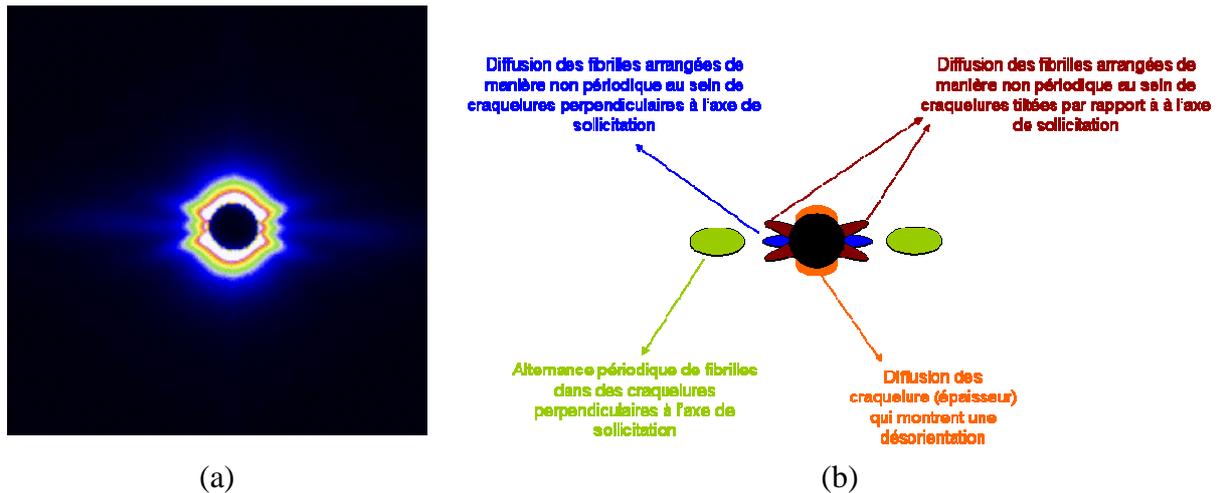


Fig V.1.8 : (a) cliché SAXS obtenu dans la zone strictionnée d'un échantillon de PLA et (b) interprétation du cliché (l'axe de sollicitation est vertical)

Sur ce cliché sont superposées plusieurs informations. L'analyse, présentée sur la figure V.1.8.b, révèle que, au sein de la zone strictionnée coexistent :

- des craquelures perpendiculaires à l'axe de sollicitation au sein desquelles des fibrilles et des micro-vides sont périodiquement alternées.
- des craquelures perpendiculaires à l'axe de sollicitation au sein desquelles des fibrilles et des micro-vides ne sont plus périodiquement alternées, ce phénomène pouvant être attribué à la forte évolution structurale induite lors du passage de la striction.
- des fibrilles tiltées par rapport à l'axe de sollicitation, probablement placées au sein de craquelures elles-mêmes tiltées par rapport à l'axe de sollicitation.

Cette étude montre donc que pour les conditions de sollicitation pour lesquelles le PLA est ductile deux mécanismes de déformation sont activés à savoir, le craquelage et le cisaillement. C'est la compétition entre ces deux mécanismes de plasticité qui gouverne le caractère fragile ou ductile du matériau. En particulier, c'est l'activation du cisaillement qui permet au matériau d'accommoder une déformation importante alors que le craquelage seul favorise plutôt le caractère fragile du matériau. De plus, le mécanisme de craquelage est activé avant le mécanisme de cisaillement, dès les premiers stades de la déformation.

Ainsi, à partir des données précédentes, il est possible de proposer un modèle de la déformation du PLA à  $T < T_g$  lorsque celui-ci est ductile (Fig V.1.9).

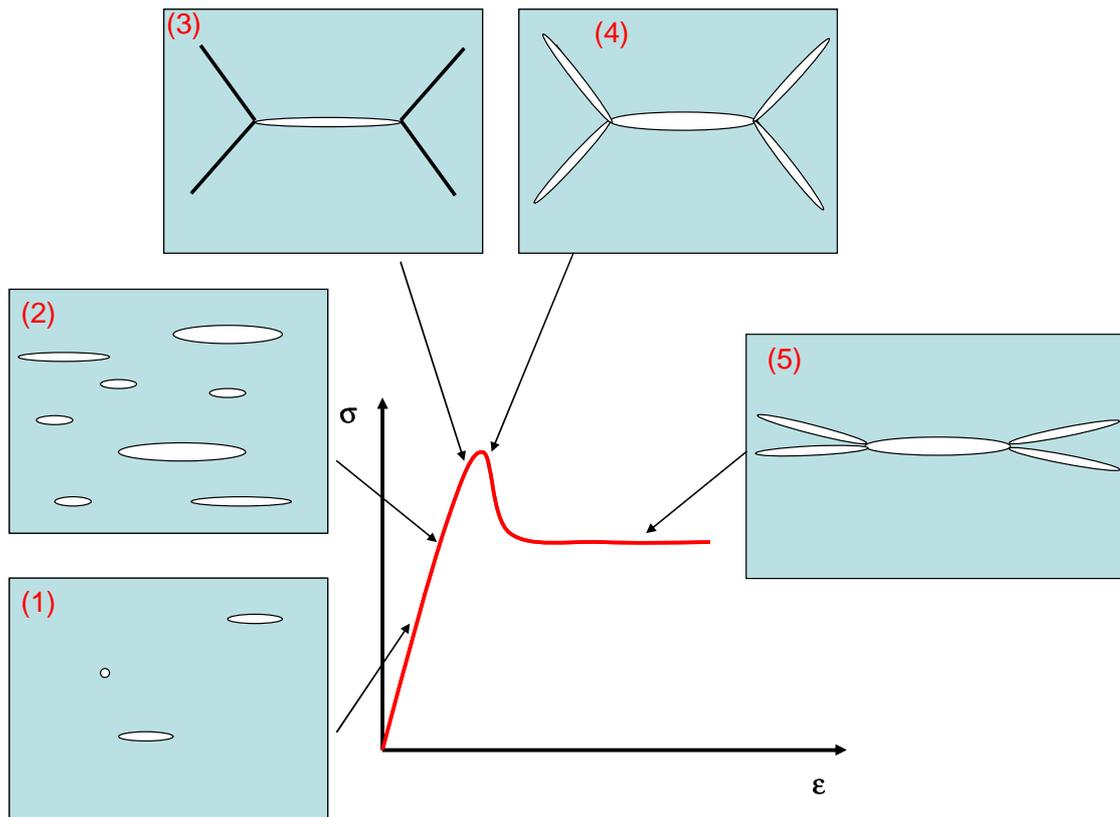


Fig V.1.9 : Schématisation de la déformation d'un PLA ductile à  $T < T_g$

Comme le montre la figure I.19, la déformation procède en plusieurs étapes :

- stades 1 & 2 : amorçage et croissance de craquelures à partir de sites de concentrations de contraintes dès le début de la déformation.
- stade 3 : activation du mécanisme de cisaillement : nucléation de bande de cisaillement localisées en pointe des craquelures, ces endroits étant des sites de concentration de contraintes.
- stade 4 : transformation des bandes de cisaillement en craquelures inclinées par rapport à l'axe de sollicitation. En effet, comme l'ont montré Li et al. [Li1], des bandes de cisaillement peuvent se transformer en craquelures lorsqu'elles sont soumises à une déformation élongationnelle.
- stade 5 : passage de la striction induisant une réorientation des craquelures précédemment créées.

Dans ce modèle ne sont pas représentées les fibrilles au sein des craquelures ainsi que l'orientation, ce point nécessitant d'être étudié plus précisément.

#### **V.1.d) Etude de l'influence de la température d'étirage**

La « transition » entre mécanismes de déformation ayant été mise en évidence avec la diminution de la vitesse, nous avons ensuite cherché à savoir s'il en était de même avec la

variation de la température d'essai où si, au contraire, une augmentation de la température de sollicitation mettrait en jeu de nouveaux mécanismes de déformation.

Dans ce cadre, des échantillons déformés à 45°C à 0.04 s<sup>-1</sup> ont été analysés en MEB et en AFM. Comme le rappelle la figure V.1.1, à cette température la déformation de l'échantillon est accommodée par la propagation d'une striction. La figure V.1.10 présente les micrographies MEB obtenues en tête de la striction.

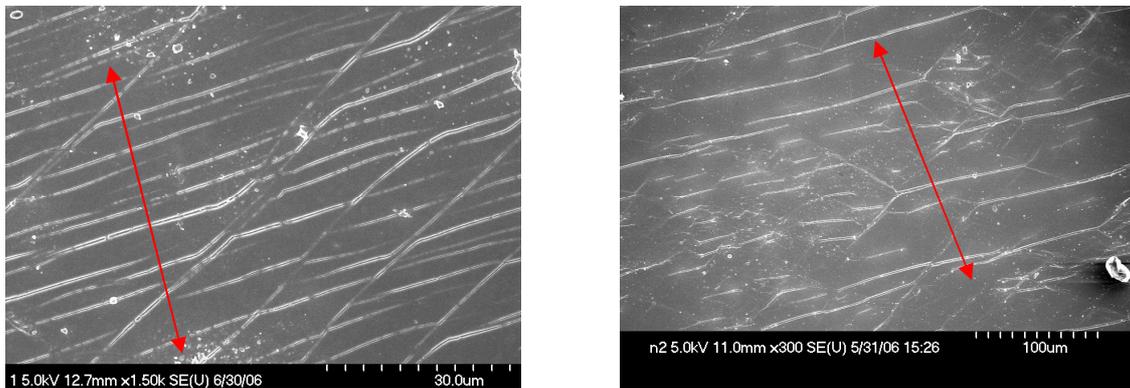


Fig V.1.10 : Micrographies MEB d'un échantillon déformé à 45°C 0.04s<sup>-1</sup>

Les images obtenues sont similaires à celles obtenues précédemment en AFM. La forte densité de craquelures observée, dont certaines sont inclinées d'environ 50° par rapport à l'axe de sollicitation, montre la coexistence des deux mécanismes de déformation rencontrés précédemment.

Afin de confirmer l'activation du cisaillement durant la déformation, un échantillon préalablement déformé dans les mêmes conditions, sur lequel une fine incision a été faite, à été recuit contraint, afin d'éviter la rétraction, à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. La figure V.1.11 présente les micrographies optiques obtenues avant et après la chauffe de l'échantillon.

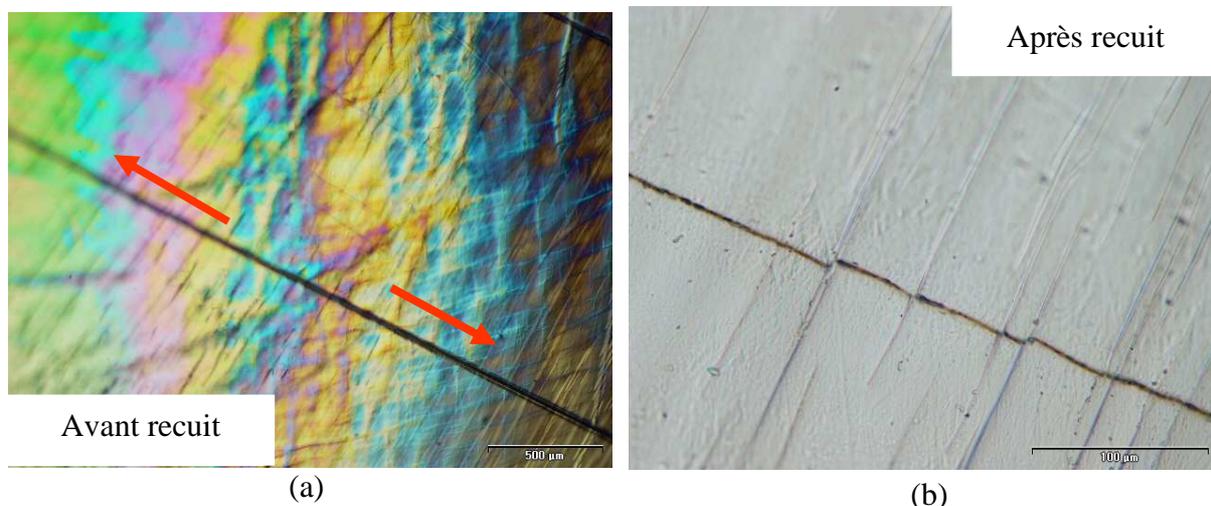


Fig V.1.11 : Micrographies optique d'un échantillon déformé à 45°C 0.04 s<sup>-1</sup>  
(a) avant et (b) après recuit au dessus de T<sub>g</sub>

L'analyse de l'échantillon déformé, en microscopie optique en lumière polarisée (figure IV.5.10.a), montre la présence de bandes de cisaillement au sein du matériau ainsi que de craquelures perpendiculaires à la direction de traction. Comme le montre également cette image, l'entaille a été effectuée parallèlement à l'axe de sollicitation.

La micrographie prise dans les mêmes conditions que précédemment après la chauffe de l'échantillon (Fig V.1.11.b) montre que les bandes de cisaillement ont disparu et donc que le cisaillement a bien été recouvert durant ce procédé. Cela est confirmé par les discontinuités observées sur l'entaille qui sont la conséquence du recouvrement du cisaillement. Les images montrent également que les craquelures ne sont pas totalement recouvertes et donc, que ce mécanisme provoque une décohésion irréversible du matériau, d'où son caractère endommageant.

Pour certaines conditions de sollicitation, deux mécanismes de déformation sont donc activés dans le cas du PLA, à savoir le craquelage et le cisaillement. Les travaux de Kramer et al., présentés dans le chapitre I.4, ont montré que le principal facteur qui contrôlait ces mécanismes de déformation est la masse entre enchevêtrements du matériau. Cette masse entre enchevêtrement  $M_e$  a donc été calculée conformément à la méthode exposée dans le chapitre II.3. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.1.

<b>Matériau</b>	<b><math>M_e</math></b> (g/mol)	<b><math>M_e</math></b> (nombre d'unités monomères)	<b>Mode de déformation</b>
PS *	19100	183	Crazing
PMMA *	9150	91	Mixte
PLA	6000	83	Mixte
PPO *	4300	73	Bandes de cisaillement
PC *	2490	10	Bandes de cisaillement

Tableau V.1.1 : Masses entre enchevêtrement et mécanismes de déformation associés pour le PLA et différents polymères (\* d'après [Kraml]).

La masse entre enchevêtrements du PLA, estimée à environ  $6000 \text{ g.mol}^{-1}$ , est intermédiaire entre celle du PS et celle du PC, ce qui est donc en accord avec l'observation des deux mécanismes de déformation lors de la déformation du PLA.

### **V.1.e) Etude *in-situ* du craquelage par SAXS**

Afin d'affiner l'étude, et également afin de s'affranchir des effets de relaxation, l'évolution structurale lors de la déformation d'un échantillon à  $T_d = 45^\circ\text{C}$  a été suivie *in-situ*

par SAXS. Les clichés de diffusion ainsi que la courbe contrainte-déformation nominales obtenus sont rapportés sur la figure V.1.12.

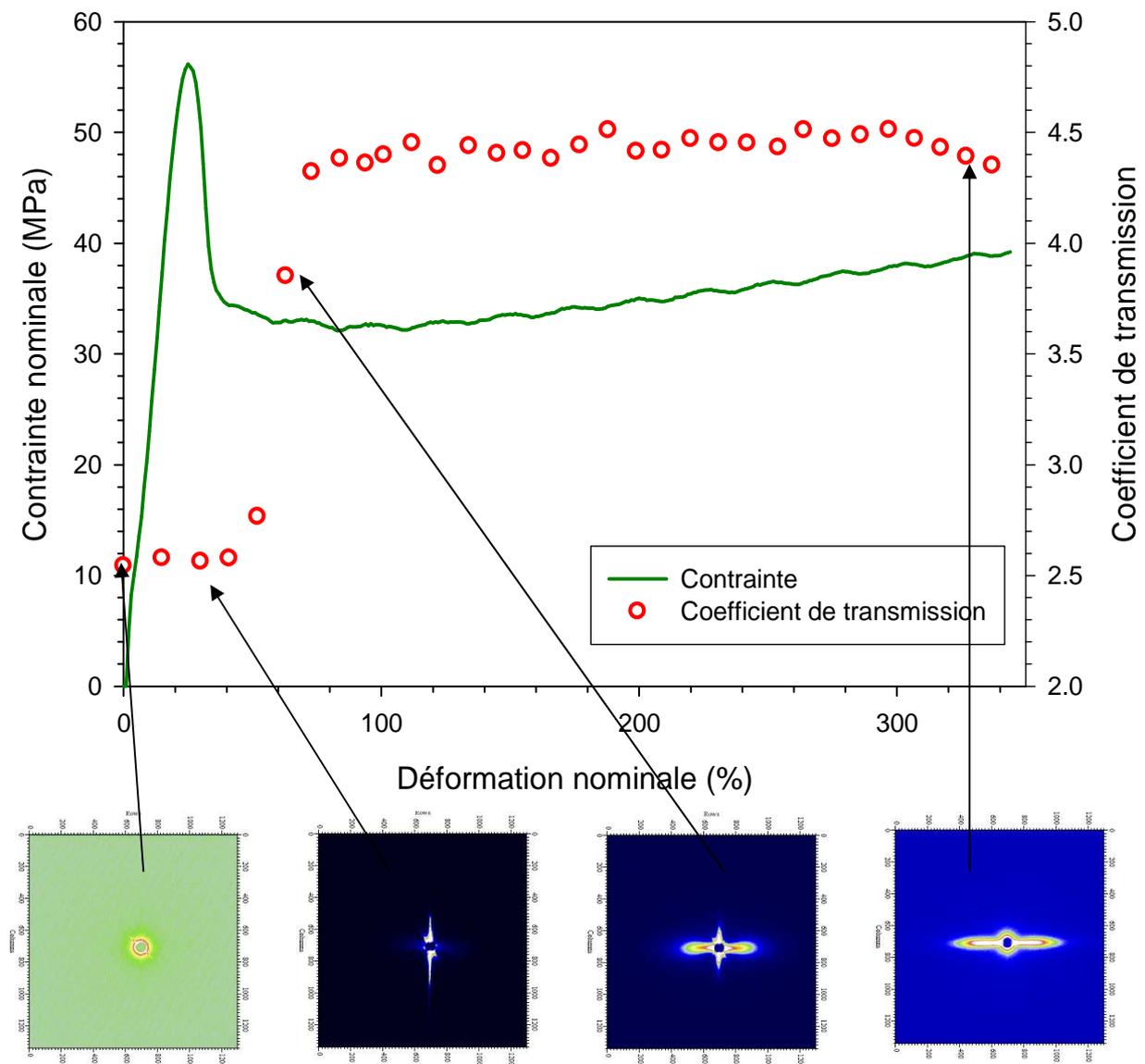


Fig V.1.12 : Courbe contrainte-déformation nominale et clichés SAXS associés obtenus lors de la déformation d'un échantillon de PLA à 45°C 0.01 s<sup>-1</sup> (l'axe de sollicitation est vertical)

La courbe-contrainte déformation montre que, pour ces conditions de sollicitation, le matériau est ductile et se déforme par nucléation et propagation d'une striction. La déformation du matériau est donc hétérogène ce qui implique que le taux de déformation nominal calculé ici ne correspond pas au taux de déformation réel de la zone analysée. Afin d'évaluer le taux de déformation réel, nous avons suivi l'évolution du coefficient de transmission car celui-ci augmente avec la diminution de l'épaisseur de l'éprouvette et donc avec l'augmentation du taux de déformation.

Le cliché de diffusion acquis avant le passage de la striction indique que des craquelures de faible épaisseur sont nucléées avant le seuil d'écoulement, confirmant ainsi les observations

faites précédemment en AFM et en MEB. Au passage de la striction, marqué par l'augmentation du coefficient de transmission, une évolution structurale prononcée est induite comme en témoigne l'évolution du cliché de diffusion correspondant qui montre, d'une part une forte augmentation de l'épaisseur de la craquelure, et d'autre part, une intensification des lobes caractéristiques de l'ordre inter-fibrillaire indiquant une augmentation du nombre de craquelures.

Les profils d'intensité équatoriaux corrigés ( $Iq^2 = f(q)$ ), déterminés à partir des clichés obtenus pour des matériaux étirés à différents taux, sont présentés sur la figure V.1.13.

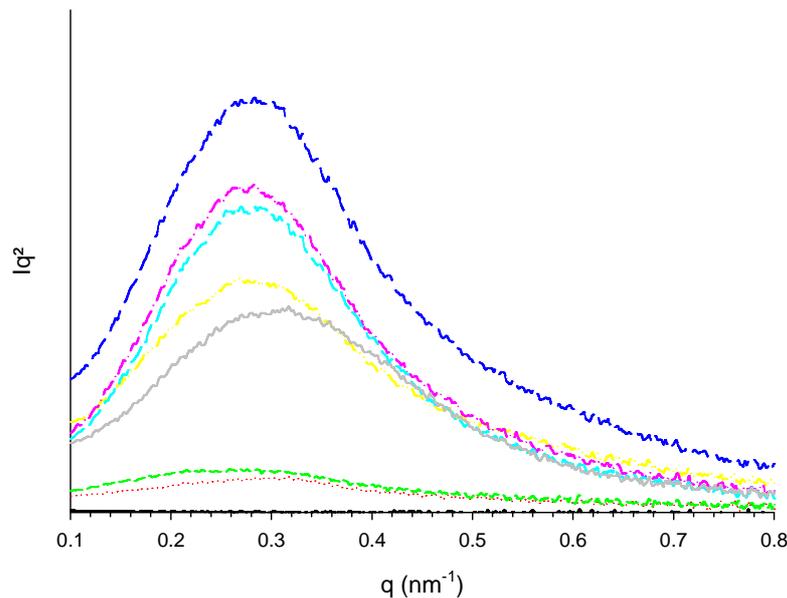


Fig V.1.13 : Profils d'intensité corrigée obtenus lors de la déformation d'un échantillon de PLA à  $T_d = 45^\circ\text{C}$   $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$

Un maximum d'intensité est clairement visible sur ces courbes. Ce maximum, qui correspond à la distance moyenne entre les fibrilles, est situé à environ  $0.28 \text{ nm}^{-1}$  ce qui équivaut à une distance moyenne inter-fibrilles d'environ 21 nm. Cette distance caractéristique est quasiment constante quel que soit le taux de déformation et du même ordre de grandeur que celle observée par Kramer et al qui, dans leur étude du crazing dans le polystyrène où ces derniers ont mesuré une distance inter fibrilles d'environ 28 nm [Arno1].

### **V.1.f) Relations entre mécanismes de déformation et propriétés mécaniques**

Dans cette partie, nous chercherons à établir les relations entre les propriétés mécaniques du matériau et les mécanismes de déformations mis en jeu. Sur la figure V.1.14

sont rapportées les valeurs des contraintes au seuil mesurées pour différents couples température – vitesse de déformation.

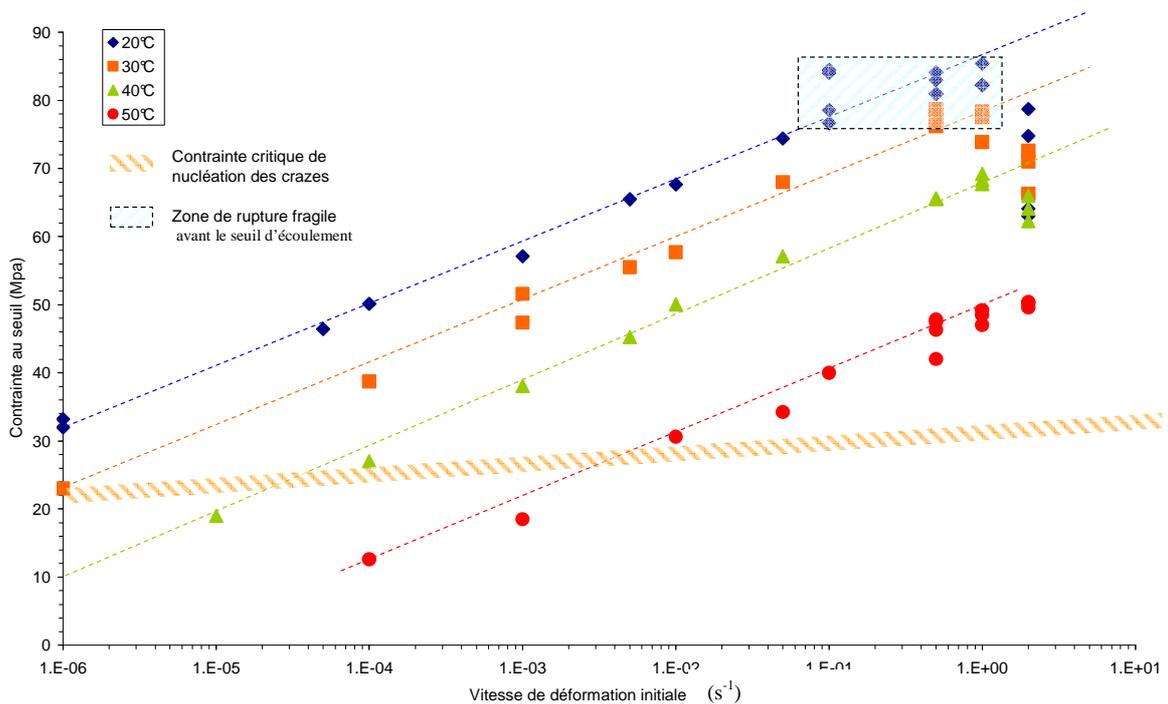


Fig V.1.14 : Evolution de la contrainte au seuil en fonction de la vitesse de déformation initiale pour différentes températures de sollicitation

Tout d'abord, l'analyse systématique par SAXS des échantillons déformés selon ces différentes conditions a permis de mettre en évidence l'existence d'une contrainte critique d'amorçage des craquelures comme le montre la figure V.1.14. Cette contrainte critique, de l'ordre de la vingtaine de MPa, diminue avec l'augmentation de la vitesse de déformation initiale ce qui, étant donné l'équivalence temps-température, est en accord avec les travaux de Sternstein et al. sur le PS [Ster1] (Fig V.1.15).

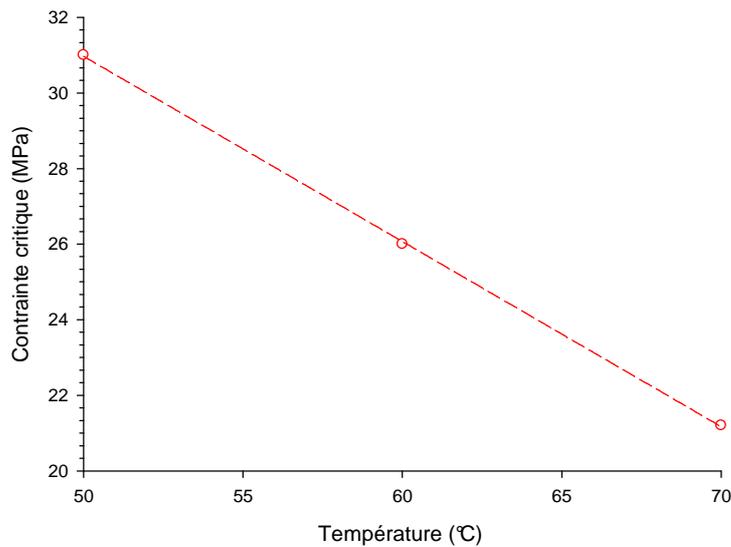


Fig V.1.15 : Evolution de la contrainte critique d'amorçage des craquelures en fonction de la température de sollicitation (d'après [Ster1])

De plus, à partir de ce graphe et des résultats obtenus lors de l'étude de la ductilité du matériau, il est également possible de définir une contrainte critique de rupture des craquelures. En effet, pour les échantillons déformés à basse température et haute vitesse, la rupture se produit avant le seuil d'écoulement lorsque la contrainte appliquée atteint une valeur d'environ  $80 \text{ MPa} \pm 5 \text{ MPa}$ . L'incertitude élevée sur cette valeur est due au système d'acquisition, pas assez rapide par rapport aux vitesses de sollicitation utilisées.

L'existence de cette contrainte critique explique également la rupture fragile de l'échantillon juste après le seuil d'écoulement. En effet, même si au seuil d'écoulement la contrainte appliquée à l'échantillon est inférieure à la contrainte critique de rupture, la déformation plastique étant propagée par une striction, l'échantillon subit alors une réduction brutale de section et donc une augmentation locale de la contrainte appliquée qui lorsqu'elle dépasse la valeur critique provoque la rupture des craquelures.

### **V.1.g) Influence du vieillissement sur les mécanismes de déformation**

Cette partie sera consacrée à l'étude de l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques du matériau et plus particulièrement sur les mécanismes de déformation. Le matériau utilisé pour cette étude est un PLA recuit 1 semaine à  $50^\circ\text{C}$ , (*i.e.* juste en dessous de sa température de transition vitreuse). La caractérisation de ce matériau a été présentée au chapitre III.1.d.

Les propriétés mécaniques de ce matériau ont été étudiées et comparées à celles d'un matériau amorphe non vieilli pour différentes températures d'étirage. Les courbes contrainte-déformation nominales du PLA non vieilli et du PLA vieilli pour différentes températures d'étirage sont rapportées sur les figures V.1.16.a et V.1.16.b respectivement.

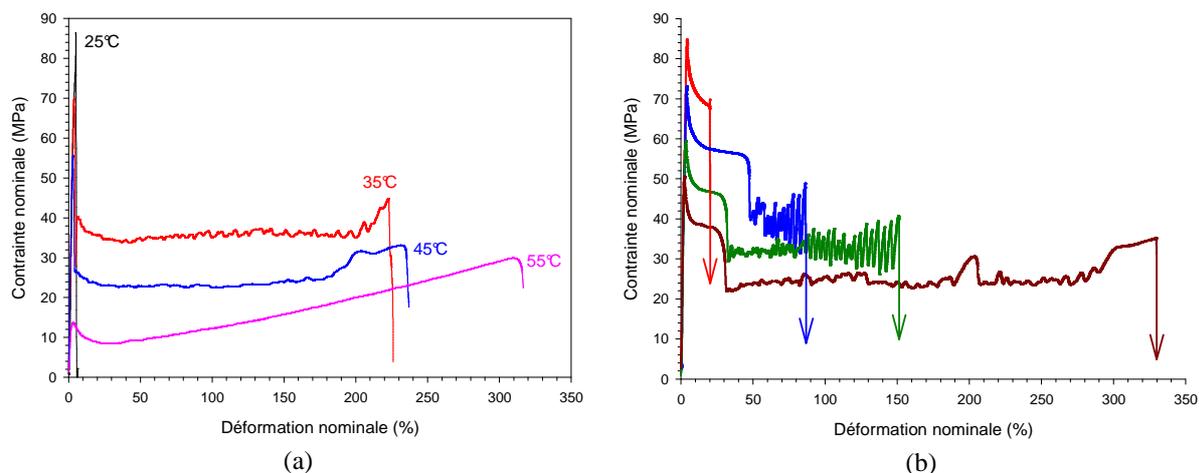


Fig V.1.16 : Courbes contrainte-déformation nominales en fonction de la température d'étirage obtenues pour un échantillon (a) de PLA non vieilli et (b) de PLA vieilli

Il apparaît clairement que le vieillissement du matériau influence fortement son comportement mécanique, même si la température de transition entre le comportement ductile et le comportement fragile du matériau ne semble pas significativement affectée. Dans le cas du matériau vieilli, un double seuil de plasticité est observé pour des températures d'étirage supérieures à 35°C. Ce type de comportement a déjà été rencontré dans le cas de polymères semi-cristallins comme le polyéthylène ou le polyamide 6, dans le cas de copolymères et dans le cas de mélanges immiscibles ; mais à notre connaissance, il n'a encore jamais été rapporté dans le cas d'homopolymères amorphes comme dans notre cas.

Dans la plupart des cas, ce phénomène est attribué à l'activation de deux mécanismes de déformations différents. Dans le cas du polyéthylène, le mécanisme mis en jeu après le premier seuil de plasticité a été attribué à un glissement des blocs cristallins (cisaillement hétérogène) suivi du cisaillement homogène de ces blocs à partir du second seuil de plasticité [Ségu1-2]. Pour le polyamide 6 [Shan1] et les copolymères poly(tétraméthylène téréphtalate) [Mura1], le second seuil de plasticité a quant à lui été attribué à un phénomène de transformation de phase cristalline. Finalement, dans le cas de mélanges [Pan1, Li1], il a été proposé, contrairement au cas des homopolymères, que chaque seuil de plasticité correspond à l'activation de la plasticité pour chaque matériau qui compose le mélange.

Dans notre cas, ces interprétations ne peuvent expliquer le phénomène observé, notre matériau étant un homopolymère amorphe. L'observation des échantillons durant la déformation a révélé que la région entre le premier et le second seuil d'écoulement correspondait en fait à la nucléation de la striction comme l'illustre la figure V.1.17.

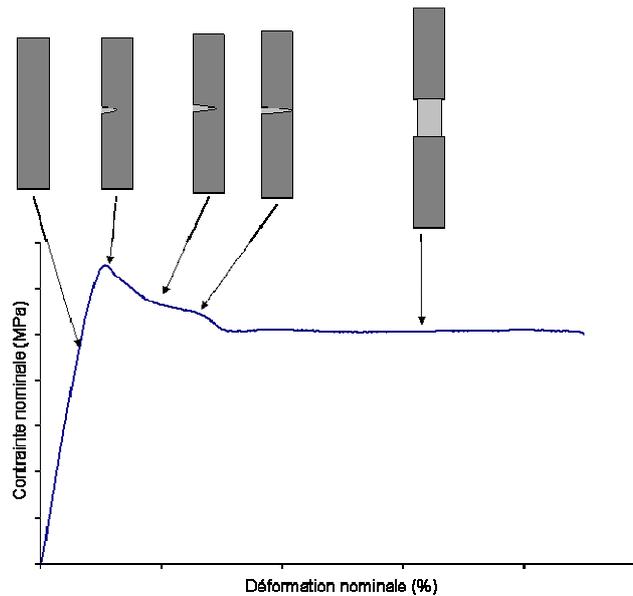


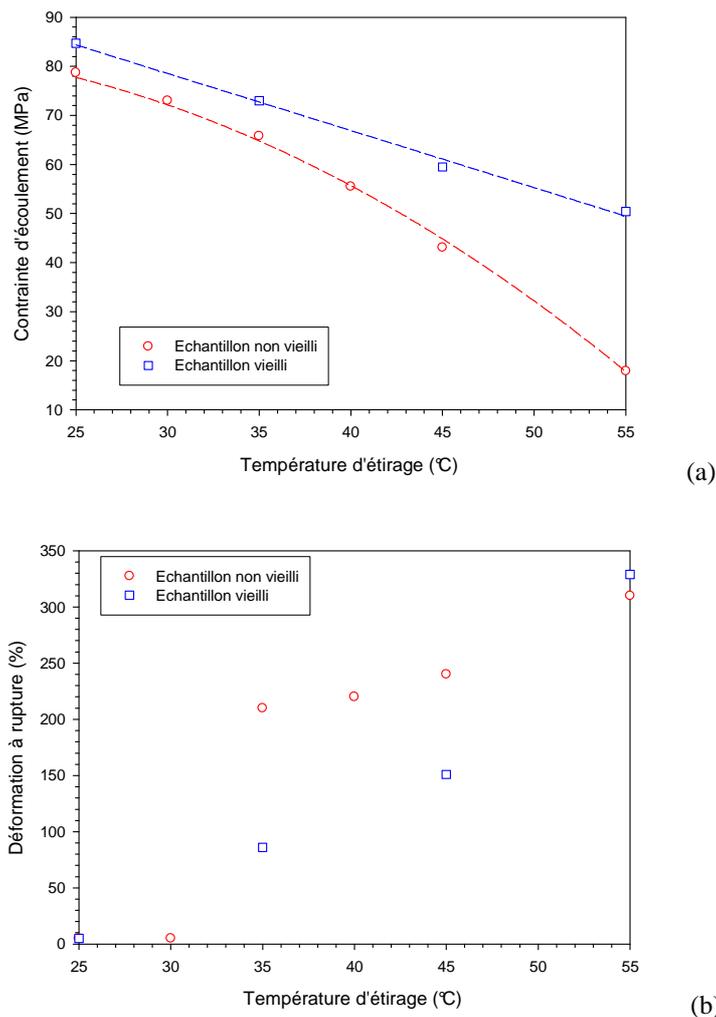
Fig V.1.17 : Schéma illustrant l'amorçage et la propagation de la striction dans le cas de l'étirage d'un échantillon de PLA vieilli

Contrairement au cas de l'échantillon non vieilli, pour lequel la formation de la striction est quasi-instantanée, dans le cas du matériau vieilli celle-ci est lente ce qui donne, en apparence, deux seuils d'écoulement sur les courbes de comportement mécanique obtenues.

Le ralentissement de la nucléation de la striction peut être mis en relation avec le fait que, comme il le sera montré dans la suite du chapitre, la densité de craquelures nucléées est plus importante dans le cas du matériau vieilli. Vraisemblablement, les craquelures sont donc des obstacles à la nucléation de la striction, et leur plus grand nombre diminue la vitesse de nucléation de la striction.

Sur les courbes présentées sur la figure V.1.16, on peut également remarquer que, pour des températures d'étirage proche de  $T_g$ , des oscillations de contraintes apparaissent sur les courbes après l'amorçage de la striction. Ces oscillations de contrainte correspondent à un mécanisme de déformation particulier qui sera détaillé dans la suite de ce chapitre.

La mesure de la contrainte au seuil d'écoulement et de l'allongement à rupture pour les deux types de PLA sont rapportées et comparées à celles du matériau non vieilli sur les figures V.1.18.a et V.1.18.b respectivement.



**Fig V.1.18. Comparaison de l'évolution (a) de la contrainte d'écoulement et (b) de l'allongement à rupture pour un échantillon de PLA vieilli et non vieilli en fonction de la température d'étirage**

La contrainte au seuil d'écoulement, et ce, quelle que soit la température d'étirage, est plus élevée pour le PLA vieilli que pour le PLA non vieilli. Sur une gamme de température plus large, l'évolution de la contrainte au seuil avec la température de déformation diffère également selon le matériau étudié. Pour le matériau non vieilli, celle-ci diminue tout d'abord linéairement jusqu'à 35°C puis de manière « exponentielle » jusqu'à Tg. Au contraire, pour le matériau vieilli la contrainte d'écoulement diminue linéairement avec l'augmentation de la température d'étirage dans la même gamme de température. La linéarité de la variation de la contrainte au seuil d'écoulement avec la température correspond, comme le montre la figure V.1.19, à l'absence d'activation de mobilités moléculaires comme en témoigne la valeur constante des modules de conservation et de perte. Au contraire, la perte de linéarité dans le cas du PLA non vieilli, peut s'expliquer par l'activation de mobilités moléculaires, c'est-à-dire par l'amorçage de la relaxation  $\alpha$ . La relaxation  $\alpha$  débutant à plus haute température pour le matériau vieilli, la contrainte au seuil dépend linéairement de la température sur un plus grand domaine.

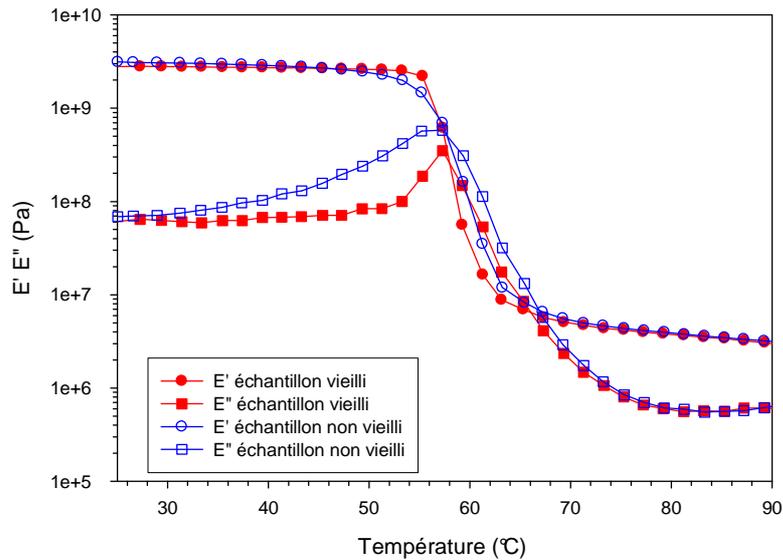


Fig IV.5.19 : Evolution du module de conservation E' et du module de perte E'' en fonction de la température pour un PLA non vieilli et vieilli (f = 1 Hz)

Concernant l’allongement à rupture, celui-ci est plus faible dans le cas du matériau vieilli que dans le cas du matériau non vieilli. Ce dernier point semble être en contradiction avec certains travaux qui ont montré que la déformation plastique induisait un rajeunissement du matériau [McKe1]. Il en résulte donc que la déformation à rupture devrait donc être similaire pour le matériau vieilli et le matériau non vieilli. Etant donné que comme nous l’avons vu précédemment, la déformation à rupture était majoritairement contrôlée par les mécanismes de déformation mis en jeu, nous avons caractérisé ces derniers pour le matériau vieilli afin de voir s’il existait un lien entre les mécanismes de déformation et la diminution de l’allongement à rupture.

V.1.g.i) Analyse morphologique d’un échantillon de PLA vieilli fragile

Les micrographies optiques prises au niveau de la zone de rupture des échantillons vieillis et non vieillis déformés à 25°C sont présentées sur la figure V.1.20.

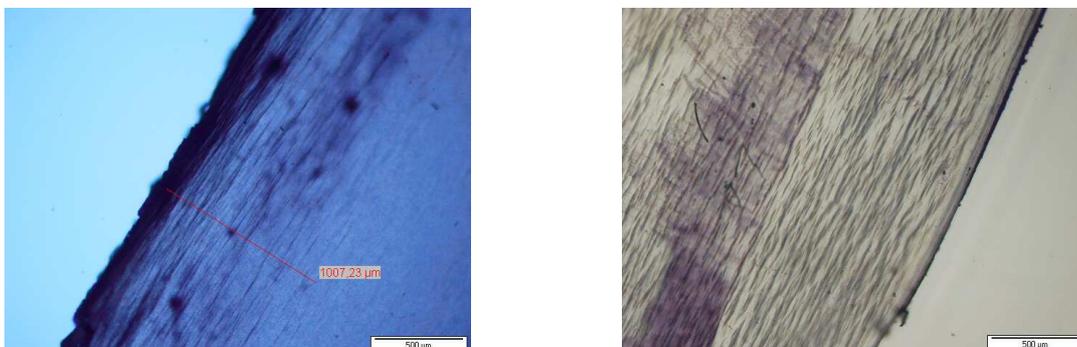
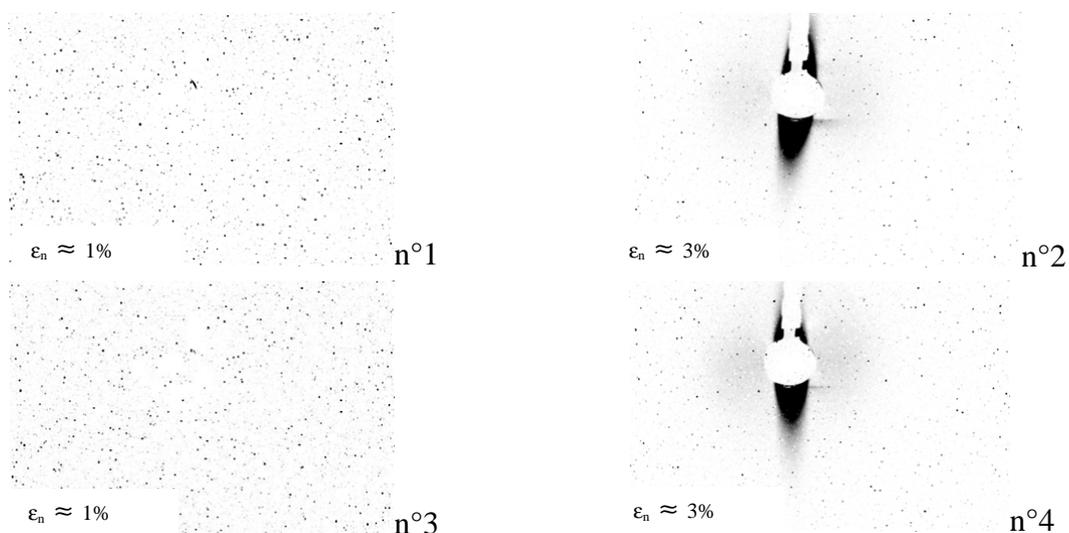


Fig V.1.20 : Micrographies optiques de la zone de rupture d’un échantillon (a) non vieilli

et (b) vieilli déformé à Td = 25°C  $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$

Bien que quel que soit l'échantillon des craquelures sont observées au niveau de la zone de rupture, la micrographie de l'échantillon vieilli montre une densité de craquelures plus importante que dans le cas de l'échantillon rajeuni. Le vieillissement semble donc favoriser le mécanisme de craquelage.

Afin d'approfondir ce dernier point, la cinétique de formation des craquelures pour les deux matériaux a été étudiée. La figure V.1.21, sur laquelle sont représentés les clichés SAXS obtenus à différents taux de déformation pour les échantillons de PLA vieillis et non vieilli, montre tout d'abord que pour un taux de déformation nominal de 1% , aucune craquelure ne semble nucléé.



V.1.21 : Clichés SAXS obtenus à différents taux de déformation pour un échantillon de PLA non vieilli (n°1&2) et vieilli (n°3&4) (l'axe de sollicitation est vertical)

Pour un taux de déformation nominal de 3% le cliché de diffusion X obtenu est, dans les deux cas, caractéristique de la présence de craquelures au sein du matériau. Le dépouillement des clichés indique que :

- les caractéristiques des craquelures sont les mêmes dans les deux cas.
- à taux de déformation équivalent, la densité de craquelures est plus importante dans le cas de l'échantillon vieilli comme le suggéraient les micrographies optiques.

Le vieillissement ne semble donc pas modifier la cinétique de formation des craquelures, au sens où celles-ci ne sont pas nucléées à des taux de déformation plus faibles, mais par contre ce phénomène induit la formation de craquelures en plus grand nombre. Cette augmentation de la densité de craquelure peut être expliquée en considérant l'hypothèse de Pan et al. [Pan2], selon laquelle des domaines localement ordonnés sont créés lors du vieillissement du PLA. En effet, il est possible que la formation de ces domaines induise des hétérogénéités de densités, favorisant ainsi le mécanisme de craquelage.

Des essais de fatigue ont ensuite été réalisés afin de caractériser l'influence du vieillissement sur l'évolution de l'endommagement du matériau. Le cycle utilisé pour cette étude, schématisé sur la figure V.1.22, est le suivant : l'échantillon est déformé à vitesse constante jusqu'à un taux  $\epsilon$ , puis est relâché jusqu'à atteindre une contrainte nulle. L'échantillon est ensuite maintenu à cette contrainte durant 3 minutes afin de laisser relaxer le matériau puis est redéformé de  $\epsilon$ , ce processus étant répété 8 fois.

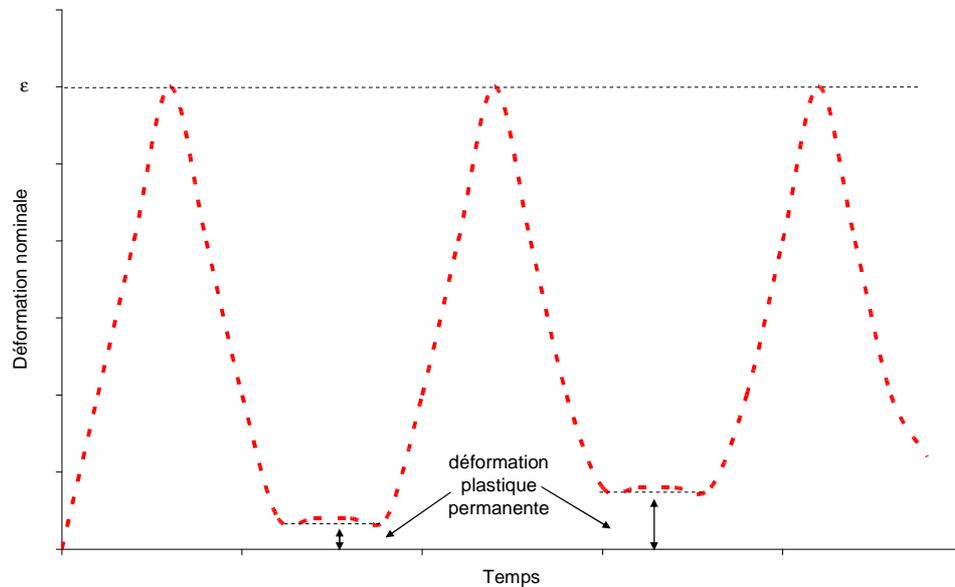


Fig V.1.22 : Schéma illustrant le protocole utilisé lors des essais de fatigue

Les résultats obtenus pour des taux de déformation nominale inférieurs à 2% ne montrent pas d'évolution du module d'Young du matériau en fonction du nombre de cycles ce qui indique que, pour ce taux de déformation, aucune craquelure n'est nucléée quel que soit le matériau. Au contraire, pour un taux de déformation nominal de 4%, une évolution significative du comportement du matériau est observée comme en témoigne le graphe de la figure V.1.23 sur lequel est rapporté l'évolution normalisée du module d'Young en fonction du nombre de cycles pour les échantillons de PLA vieilli et rajeuni.

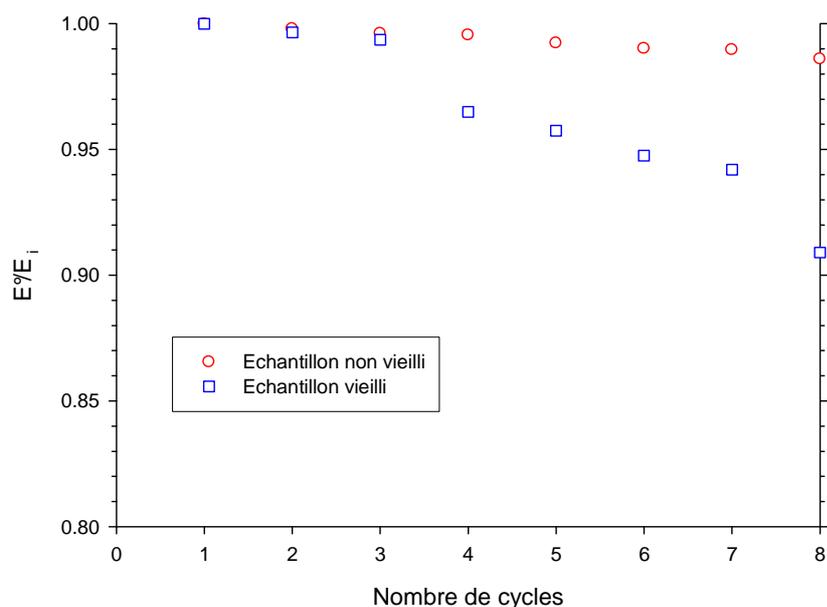


Fig V.1.23 : Evolution normalisée du module d'Young en fonction du nombre de cycles pour un échantillon de PLA non vieilli et vieilli

On observe une diminution du module d'Young avec l'augmentation du nombre de cycles, cette diminution étant due à la formation de craquelures au sein du matériau. Pour le matériau non vieilli, cette diminution du module d'Young est modérée, de l'ordre de 1% après 8 cycles. Au contraire, pour le matériau vieilli, cette diminution est très sévère et atteint quasiment 10% après le même nombre de cycles. Ces résultats confirment donc que le vieillissement du matériau ne diminue pas la déformation critique à partir de laquelle des craquelures se forment, mais par contre, favorise la formation des craquelures dans le sens où la densité de craquelures nucléées dans le matériau vieilli est nettement supérieure à celle d'un matériau rajeuni.

#### [V.1.g.ii\) Analyse morphologique d'un « échantillon ductile » : phénomène de \*stick-slip\*](#)

Nous avons ensuite étudié les mécanismes de déformation mis en jeu lorsque le matériau est étiré à des températures supérieures à 35°C. A ces températures de déformation, les courbes contrainte-déformation nominales obtenues pour l'échantillon vieilli présentent des oscillations de contrainte durant l'étirage (Fig V.1.16.b) qui correspondent à l'apparition d'une alternance de bandes blanches et de bandes transparentes sur l'échantillon (figure V.1.24).

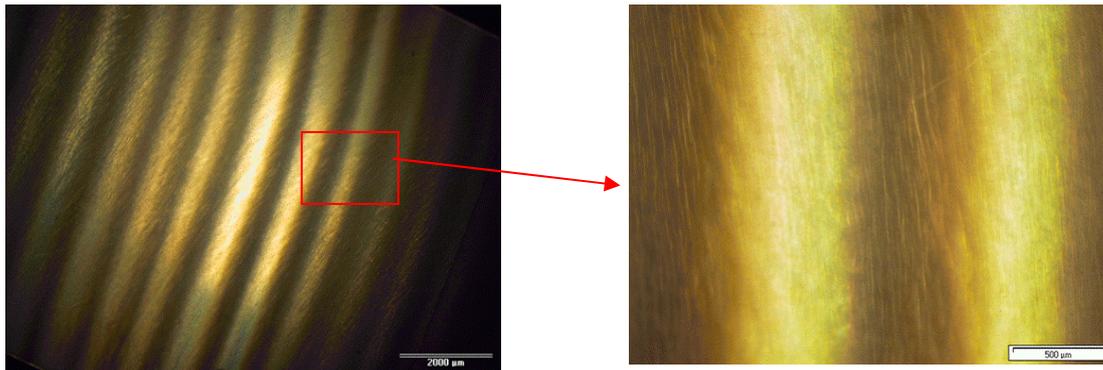


Fig V.1.24. Micrographies optiques d'un échantillon pour lequel des oscillations de contrainte sont observées sur la courbe du comportement mécanique.

Ce type de mécanisme, appelé *stick slip*, a déjà été rencontré pour d'autres matériaux comme le PA6 [Paku1], le PP isotactique [Paku1] le PET [Toda1-2] ou le PC [Paku1] et a fait l'objet de nombreuses études, mais jusqu'à présent il n'avait jamais été mis en évidence pour le PLA. Même si l'origine de ce phénomène n'est pas clairement établie, l'ensemble des études montrent que les bandes blanches correspondent à des zones du matériau au sein desquelles de nombreuses cavités ont été créées, ces dernières étant orientées selon l'axe de sollicitation et d'une taille de l'ordre du micron [Karg1].

Dans le cas du PLA, l'observation en microscopie optique des bandes blanches met en évidence la présence de cavités de taille micronique, mais contrairement aux autres matériaux, ces cavités sont perpendiculaires à l'axe de sollicitation et semblent correspondre à des craquelures.

La microstructure induite d'une part dans les bandes blanches et d'autre part dans les bandes sombres a été caractérisée par diffusion des rayons X. Les résultats obtenus confirment que les ouvertures observées en microscopie correspondent à des craquelures.

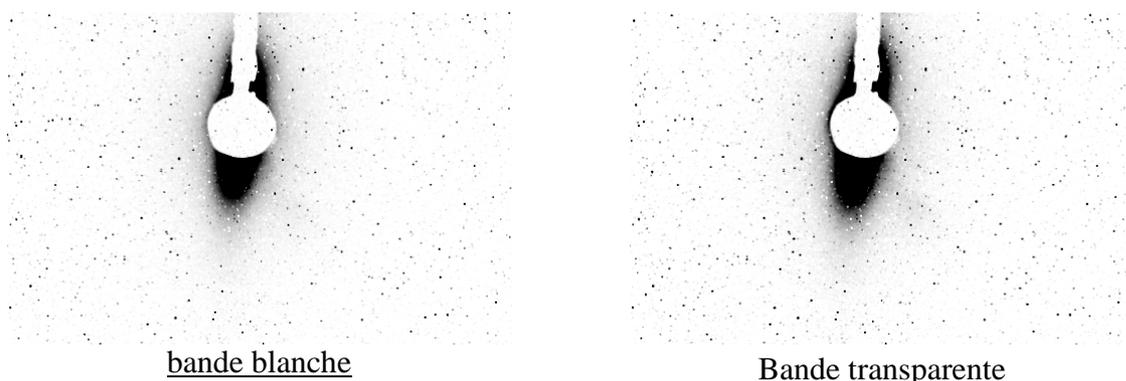


Fig V.1.25 : Clichés de diffusion X et profils d'intensités correspondants obtenus par analyse des bandes claires et blanches d'un échantillon de PLA (l'axe de sollicitation est horizontal)

Par ailleurs, l'analyse des spectres  $Iq^2 = f(q)$  obtenus à partir de ces images indique que la distance moyenne inter-fibrilles est plus importante dans les bandes blanches que dans les

bandes claires. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la vitesse de déformation vraie dans chacune des bandes est différente.

Sur ces clichés aucune information concernant l'épaisseur des craquelures n'a pu être obtenue, celle-ci étant trop importante. L'analyse de ces deux zones en diffraction des rayons X n'a montré aucune différence significative au niveau de la structure induite au sein du matériau. En effet que ce soit dans les bandes blanches où dans les bandes transparentes, la diffraction des rayons X révèle qu'une phase mésomorphe orientée est induite.

Deux phénomènes peuvent donc expliquer la diminution de la déformation à rupture dans le cas du matériau vieilli. D'une part, la formation d'un plus grand nombre de craquelures qui, aux grandes déformations, induit un plus grand nombre de sites à partir desquels la rupture peut avoir lieu. D'autre part, cette diminution de la ductilité du matériau peut également être due à l'activation d'un nouveau mécanisme de déformation, à savoir le *stick-slip*. Ce mécanisme, qui n'avait jusqu'alors pas été rapporté dans le cas du PLA, induit une forte hétérogénéité de déformation et en particulier la formation de zones de fortes densités de craquelures probablement responsables de la fragilisation du matériau. En effet, la densité de craquelure étant plus importante, la probabilité que l'une d'elle atteigne un taux de déformation critique est plus importante.

#### **V.1.h) Inhibition du phénomène de crazing**

D'un point de vue appliqué, bien qu'étant un mécanisme de plasticité, le craquelage est également un mécanisme de déformation préjudiciable dans l'optique de l'utilisation du PLA pour certaines applications industrielles. Il est donc important de pouvoir contrôler ce mécanisme et en particulier de pouvoir l'inhiber.

Des travaux de Choi, White et Spruiell [Choi] ont montré que dans le cas du PS, une bi-orientation préalable de l'échantillon à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse permet d'inhiber le phénomène de craquelage lorsque celui-ci est ensuite ré-étiré à  $T < T_g$ .

Nous avons donc appliqué le même procédé au PLA de l'étude, à savoir une pré-déformation uni-axiale à 70°C à différents taux puis un ré-étirage à température ambiante. La température d'étirage a été choisie égale à 70°C car, à cette température, l'orientation des macromolécules de la phase amorphe est facilement contrôlable (cf chap IV.1). Les courbes contrainte – déformation nominales obtenues lors du ré-étirage à température ambiante sont rapportées sur la figure V.1.27.

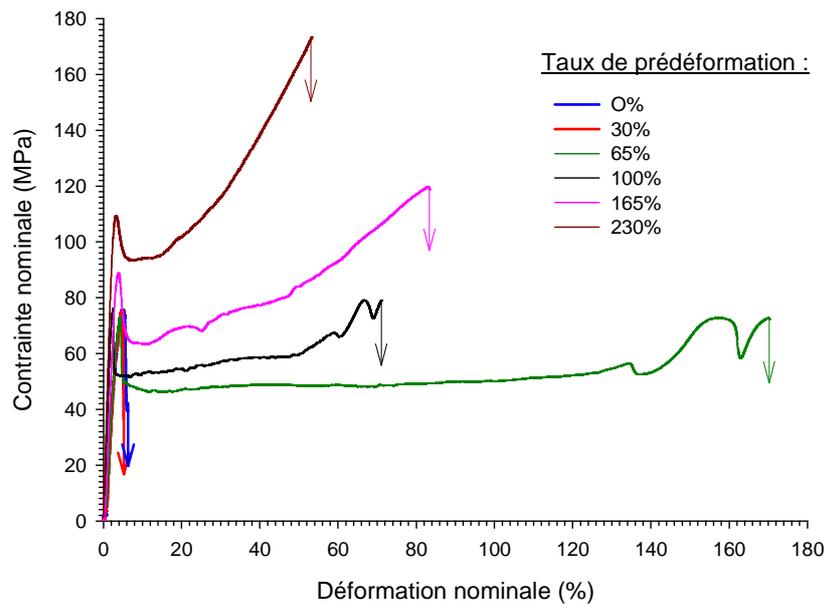
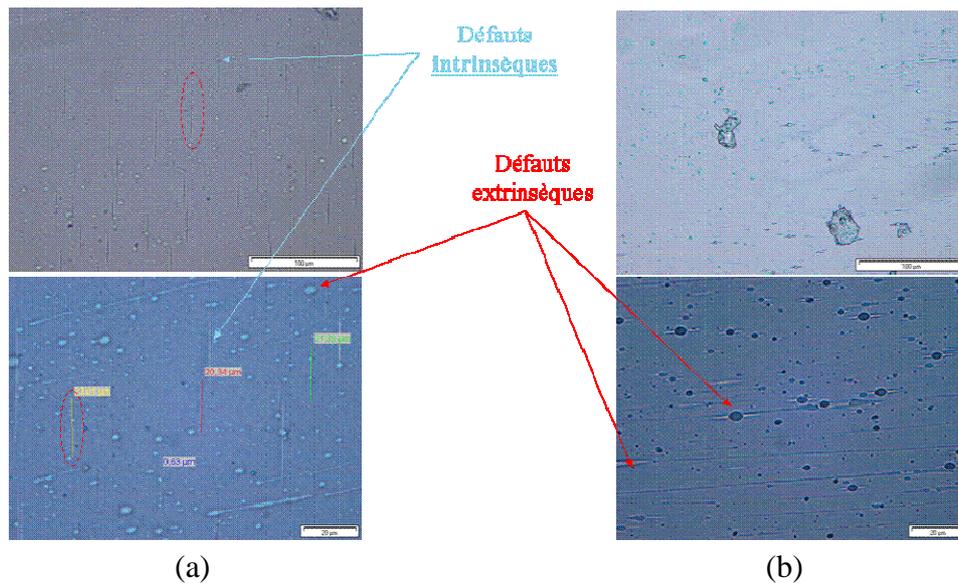


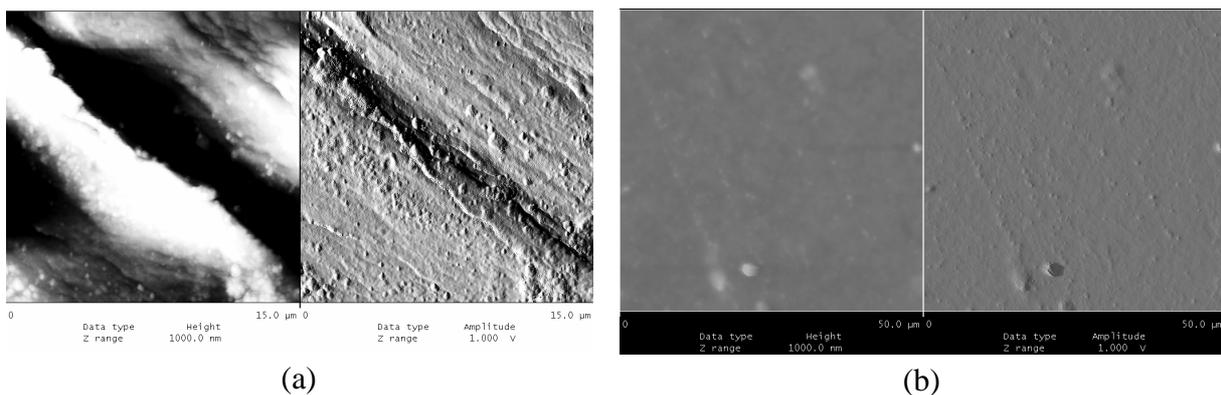
Fig V.1.27 : Courbe contrainte-déformation nominales obtenu lors du ré-étirage à 25°C d'un échantillon de PLA préalablement déformé à 70°C de différents taux

Alors que pour un échantillon non déformé ou pré-déformé de 30% le comportement du matériau est de type fragile, pour des taux de pré-déformation supérieurs à 65%, le matériau présente un comportement ductile et est capable de propager une quantité significative de plasticité. La ductilité du matériau indique que le craquelage n'est plus activé ou n'est pas activé de manière préjudiciable au développement de la plasticité

L'observation des échantillons étirés à 25°C non pré-déformé ainsi que pré-déformé d'un taux de 230% à 70°C en microscopie optique (Figure V.1.28) et d'échantillons étirés à 25°C pré déformés de 30% et 100% en AFM (Figure V.1.29) révèle que, pour les échantillons non-pré-déformés et pré-déformés de 30% des craquelures sont initiés au sein du matériau alors que, pour l'échantillon pré-déformé à un taux d'au moins 100%, aucune craquelure n'est observée.

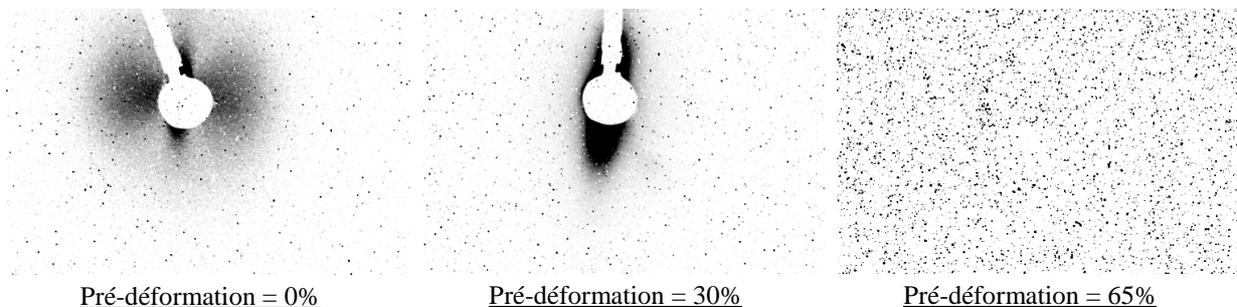


**Fig V.1.28 : Micrographies optiques d'un échantillon étiré à 25°C (a) non pré-déformé et (b) préalablement pré-déformé de 230% à 70°C**



**Fig V.1.29 : Images AFM d'un échantillon étiré à 25°C pré-déformé à 70°C (a) de 30% et (b) 100%**

L'analyse des matériaux pré-déformés par diffusion des rayons X (Fig V.1.30) confirme l'absence de craquelures pour des taux de déformation supérieurs à 65% et, en particulier, montre qu'il n'y a pas non plus au sein du matériau de craquelures de petite taille qui n'auraient pu être visibles en microscopie.



Pré-déformation = 0%

Pré-déformation = 30%

Pré-déformation = 65%

**Fig V.1.30 : Clichés SAXS obtenus pour des échantillons pré-déformés de différents taux (l'axe de sollicitation est vertical)**

La pré-déformation de l'échantillon d'un taux au moins égal à 65% permet donc d'inhiber le crazing lorsque le matériau est ré-étiré à température ambiante. Le calcul précédemment effectué concernant le facteur d'orientation de la phase amorphe à 70°C permet donc de conclure qu'il faut atteindre une valeur d'orientation de la phase amorphe  $P_2 \approx 0.15$  pour inhiber le crazing.

Pour expliquer l'inhibition de ce mécanisme il faut se rappeler que le crazing consiste en fait en l'écartement des chaînes macromoléculaires perpendiculaires à l'axe de sollicitation. Or, comme en témoigne l'augmentation du facteur d'orientation avec le taux de déformation lors de l'étirage à chaud du matériau, les chaînes macromoléculaires s'orientent durant ce processus et plus particulièrement les chaînes initialement perpendiculaires à l'axe de sollicitation. Il en résulte que après une déformation à chaud d'un taux supérieur à 65% dans notre cas, la majorité des chaînes de la phase amorphe est orientée dans une position telle que la crazing est impossible mais qui au contraire favorise le cisaillement.

### **Conclusions du chapitre**

- A  $T < T_g$ , la déformation du PLA est hétérogène et se fait par nucléation et propagation d'une striction
- Le caractère de la déformation du PLA, i.e. ductile ou fragile, est dicté par une compétition entre deux mécanismes de cisaillement : le craquelage et le cisaillement, le dernier mécanisme étant celui qui permet au matériau d'être ductile.
- Le vieillissement physique influence fortement les propriétés du matériau et favorise le mécanisme de craquelage conduisant ainsi à une fragilisation du matériau
- L'évolution structurale induite par le vieillissement conduit à l'activation du mécanisme de stick-slip pour certaines conditions de sollicitation
- Le phénomène de craquelage peut-être inhibé par une pré-déformation à chaud du matériau

---

---

## **Chapitre V :**

### **Etude des mécanismes de déformation mis en jeu lors de la déformation du PLA**

#### **V.2) PLA semi-cristallin déformé à $T > T_g$**

---

---

<b>V.2.a) Analyse des échantillons déformés à <math>0.01 \text{ s}^{-1}</math> par microscopie électronique à balayage.....</b>	<b>263</b>
V.2.a.i) taux de cristallinité initial : 5% .....	263
V.2.a.ii) taux de cristallinité initial : 25% .....	266
<b>V.2.b) Etude des échantillons ayant un taux de cristallinité initial de 40% déformés à <math>0.04 \text{ s}^{-1}</math> par microscopie à force atomique .....</b>	<b>270</b>
<b>V.2.c) Synthèse.....</b>	<b>281</b>
<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>283</b>
<b>Références .....</b>	<b>284</b>



## V.2.a) Analyse des échantillons déformés à $0.01 \text{ s}^{-1}$ par microscopie électronique à balayage

Afin de compléter l'étude de l'évolution structurale présentée au chapitre IV.3, les mécanismes de déformation des échantillons de PLA semi-cristallins ont été caractérisés par microscopie à balayage et par microscopie à force atomique, ces techniques permettant d'obtenir des informations à une échelle mésoscopique, complémentaires de celle obtenues par WAXS et SAXS.

### V.2.a.i) taux de cristallinité initial : 5%

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la morphologie des échantillons semi-cristallins, précédemment étudiés *in-situ* par diffraction et diffusion des rayons X, déformés à différentes températures à une vitesse de  $0.01 \text{ s}^{-1}$ .

La figure V.2.1 présente les micrographies MEB obtenues pour l'échantillon ayant un taux de cristallinité initial de 5% déformé à une température de  $65^\circ\text{C}$  d'un taux de 450%.

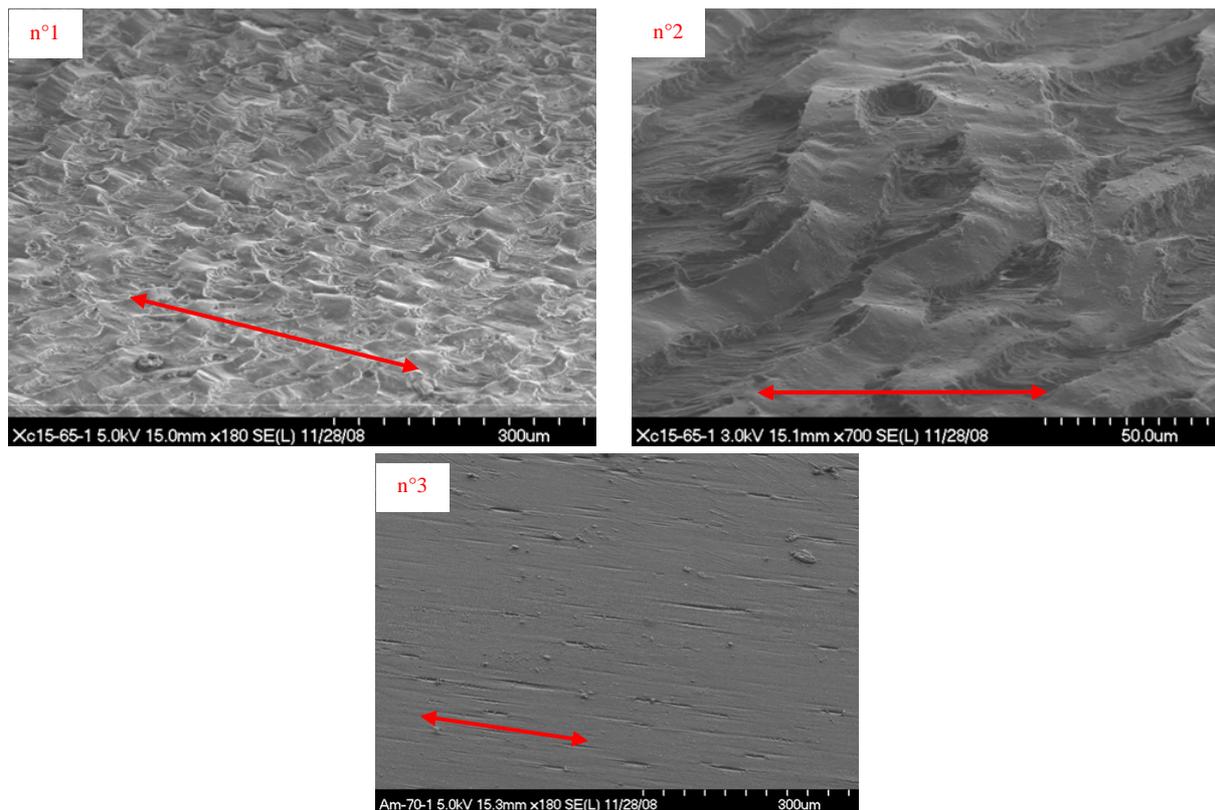


Fig V.2.1 : Micrographies MEB obtenues pour (1&2) un échantillon ayant un taux de cristallinité de 5% déformé de 450% et (3) pour un échantillon initialement amorphe déformé d'un taux de 450% à  $T_d = 65^\circ\text{C}$

Tout d'abord, la comparaison avec la morphologie observée pour un échantillon initialement amorphe déformé du même taux dans les mêmes conditions (Image n°3) montre clairement que le taux de cristallinité influence fortement l'évolution structurale du matériau. En effet, pour l'échantillon semi-cristallin, de nombreuses macro-craquelures ayant une taille

de plusieurs dizaines de micromètres sont présentes à la surface du matériau alors qu'aucune cavité n'est observée dans le cas de l'échantillon amorphe. La présence de ces cavités explique le blanchiment des éprouvettes observé lors de l'essai de traction.

De plus, à l'intérieur de ces ouvertures, on observe la présence de fibrilles, ce qui confirme les résultats obtenus en diffusion X. Le même type de morphologie est observé pour les échantillons déformés à 75°C d'un taux de 450% comme le montrent les micrographies obtenues présentées sur la figure V.2.2.

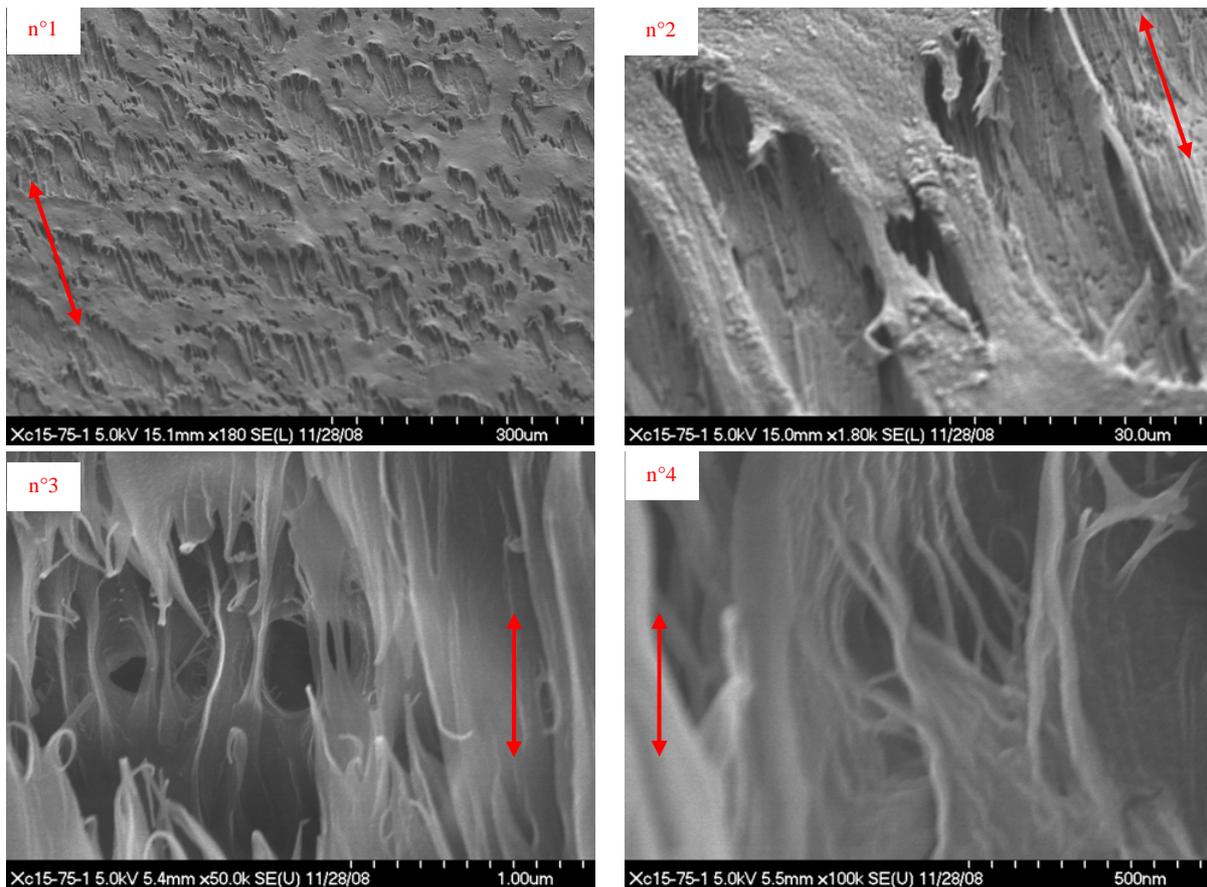


Fig V.2.2 : Micrographies MEB obtenues sur un échantillon ayant un taux de cristallinité initial de 5% déformé à 75°C

Les craquelures, réparties de manière homogène à la surface de l'échantillon, sont constituées de fibrilles ayant un diamètre variant de 20 à 100 nm orientées selon l'axe de sollicitation. L'observation des macro-cavités révèle également la rupture de certaines de ces fibrilles, ces dernières ayant atteint leur taux d'élongation maximal (images n°3 & n°4).

Ainsi, il apparaît qu'à l'échelle mésoscopique, alors que le taux de cristallinité influence fortement l'évolution structurale induite par la déformation, la température ne semble pas affecter significativement les mécanismes mis en jeu, bien qu'il ait été montré au chapitre IV.3 qu'à l'échelle moléculaire, ce paramètre joue un rôle clé sur la nature des phases induites. Finalement, ces images confirment que la déformation du matériau se fait selon le

mécanisme de transformation fibrillaire de Peterlin décrit au chapitre II à l'échelle des macro-craquelures.

Cependant, les observations précédentes sont surfaciques et il est légitime de se demander si la morphologie observée en surface est représentative du volume du matériau. Pour répondre à cette question, un échantillon déformé a été cryofracturé afin d'observer la morphologie au cœur du matériau. L'image de la zone de cryo-fracturée est présentée sur la figure V.2.3.

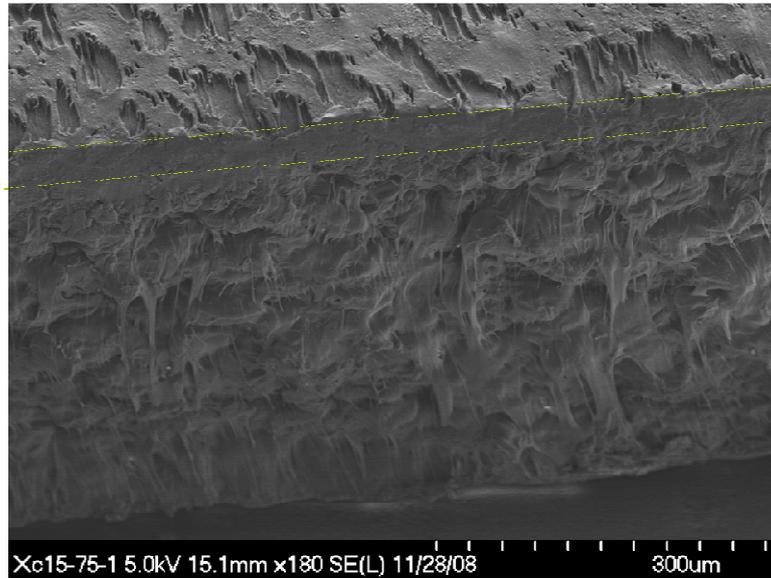


Fig V.2.3 : Micrographie MEB de la zone cryofracturée d'un échantillon ayant un taux de cristallinité initial de 5% déformé à 75°C

Cette image montre que la morphologie de cœur est identique à celle en surface. En particulier, de nombreuses fibrilles et cavités sont observées. Seule, une bande lisse est observée près de la surface du matériau cette dernière ayant probablement été induite par la méthode de préparation utilisée. Sur cette base nous nous limiterons, dans la suite de l'étude, à l'observation surfacique du matériau.

Afin de mieux caractériser l'évolution de la morphologie de notre matériau avec la déformation, un échantillon déformé à  $T_d = 75^\circ\text{C}$  à un taux intermédiaire, *i.e.* 200%, a été observé.

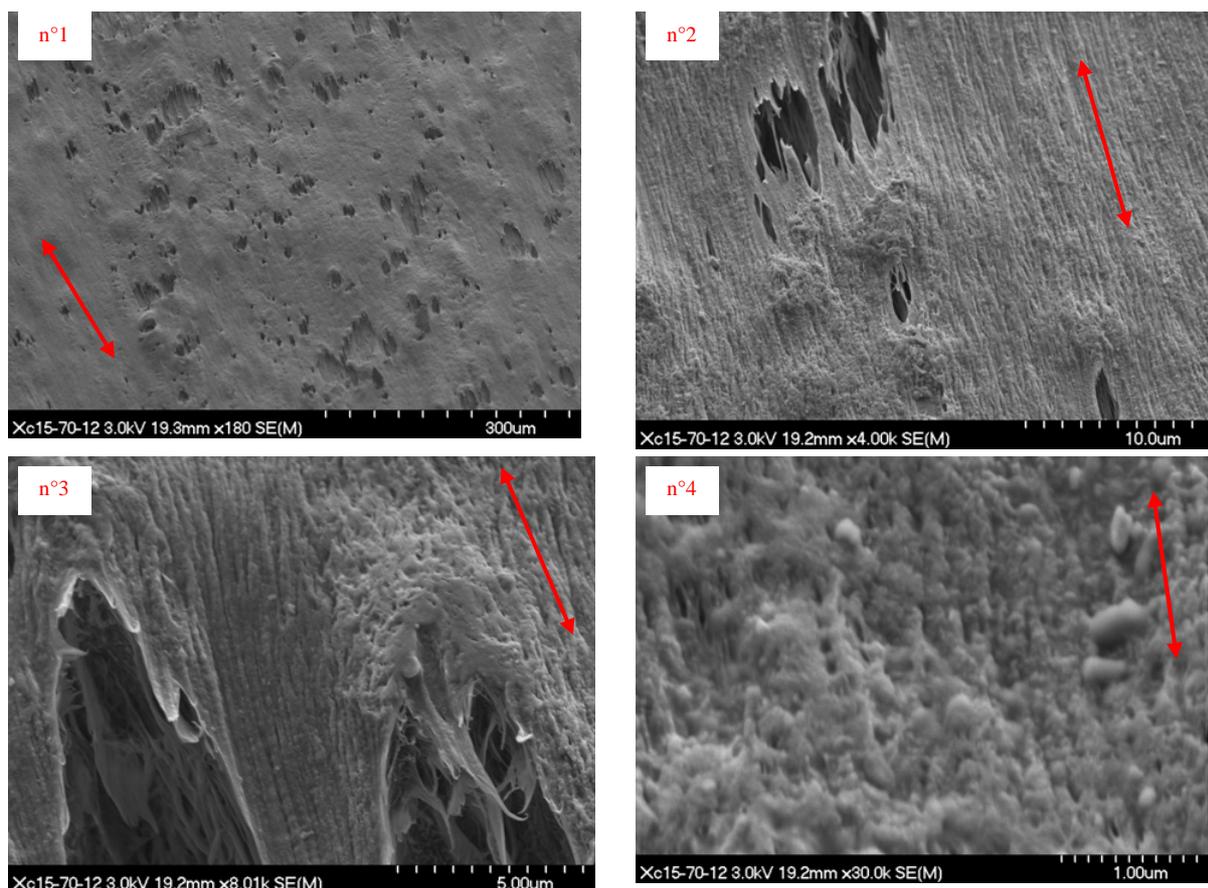


Fig V.2.4 : Micrographies MEB obtenues pour un échantillon ayant un taux de cristallinité initial de 5% déformé à 75°C de 200%

Les micrographies, reportées sur la figure V.2.4, montrent que la déformation des échantillons, apparemment homogène à l'échelle moléculaire, est hétérogène à une échelle mésoscopique avec la coexistence de zones fibrillées et de macro-craquelures où la rupture a déjà eu lieu.

#### V.2.a.ii) taux de cristallinité initial : 25%

Nous avons ensuite cherché à caractériser l'influence du taux de cristallinité sur l'évolution structurale lors de la déformation. Pour cela, les échantillons ayant un taux de cristallinité initial de 25% ont été analysés. Par ailleurs, une attention particulière a été portée au mécanisme de transformation fibrillaire, mécanisme qui comme l'ont montré les résultats précédents, prédomine lors de la déformation du PLA initialement semi-cristallin. La figure V.2.5 présente les micrographies obtenues pour un échantillon déformé à 75°C d'un taux de 50%.

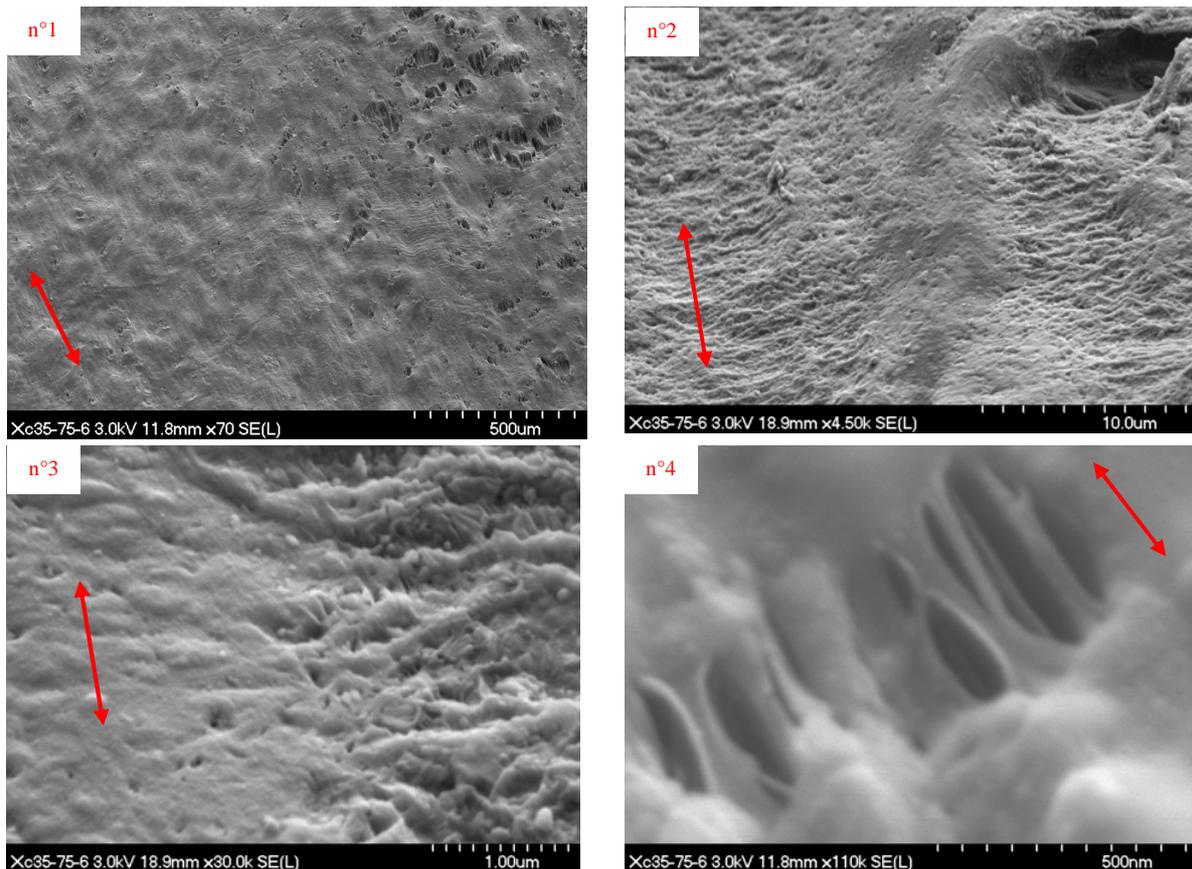


Fig V.2.5 : Micrographies MEB obtenues pour un échantillon ayant un taux de cristallinité initial de 25% déformé à 75°C de 50%

L'image n°1 souligne, là encore, le caractère hétérogène de la déformation. En effet, comme précédemment, on peut apercevoir sur ces images la coexistence de zones « saines » et de zones cavitées. Les images n°2&3 montrent que ces zones saines sont constituées de zones non déformées et de zones au sein desquelles la transformation fibrillaire débute. L'image n°4 illustre ce mécanisme de fibrillation au sein d'une craquelure. Ces observations sont en accord, d'une part avec l'analyse SAXS précédemment exposée au chapitre IV.3 qui montrait la formation de cavités, et d'autre part avec l'analyse WAXS qui indiquait une évolution de la structure à l'échelle moléculaire, en particulier une réorientation des cristaux dès les premiers stades de la déformation dans le cas des échantillons de PLA initialement semi-cristallin.

Sur les images obtenues à un taux de déformation plus important (*i.e.* 150%) (Figure V.2.6) on observe une homogénéisation de la morphologie et un avancement de la transformation fibrillaire comme l'indiquaient les clichés SAXS obtenus aux même taux de déformation (cf chap IV.3).

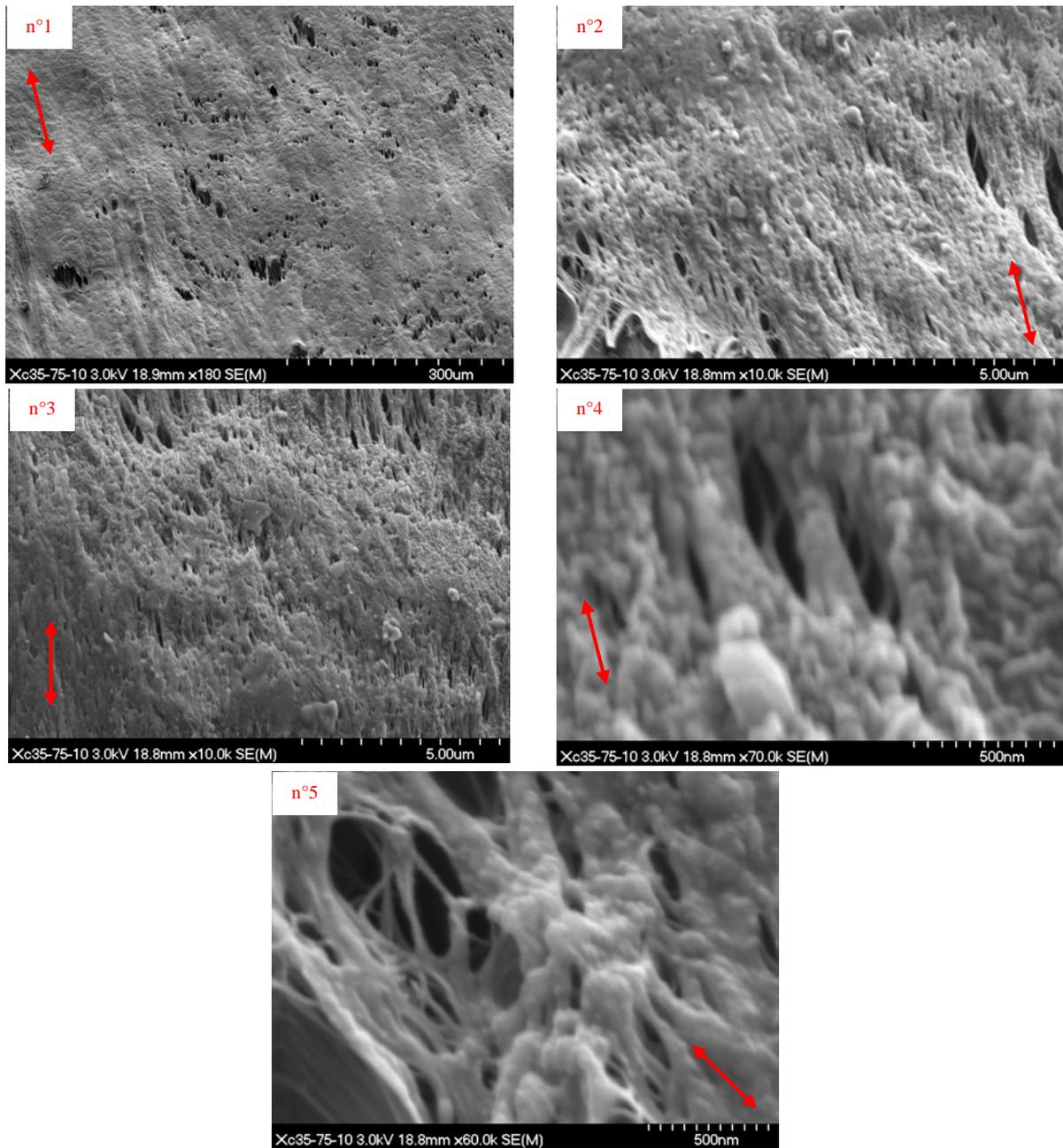


Fig V.2.6 : Micrographies MEB obtenues pour un échantillon ayant un taux de cristallinité initial de 25% déformé à 75°C de 150%

L'image n°4 met clairement en évidence l'existence de deux types de fibrilles à savoir, des fibrilles élémentaires d'un diamètre de l'ordre de 20 nm et des « macro-fibrilles » d'un diamètre de l'ordre de 100 nm.

De plus, l'image n°5 montre la présence de blocs dans les zones périphériques aux fibrilles. Ces blocs sont probablement issus d'une déstructuration par fragmentation ou cisaillement des lamelles cristalline initiales. Ce type de comportement a déjà été observé pour d'autres matériaux comme le PB ou le PA6 [Thom1, Detr1].

Pour un taux de déformation plus important, *i.e.* 200%, les observations de la morphologie sont similaires à celles observées lorsque  $\chi_c = 5\%$  (Figure V.2.7).

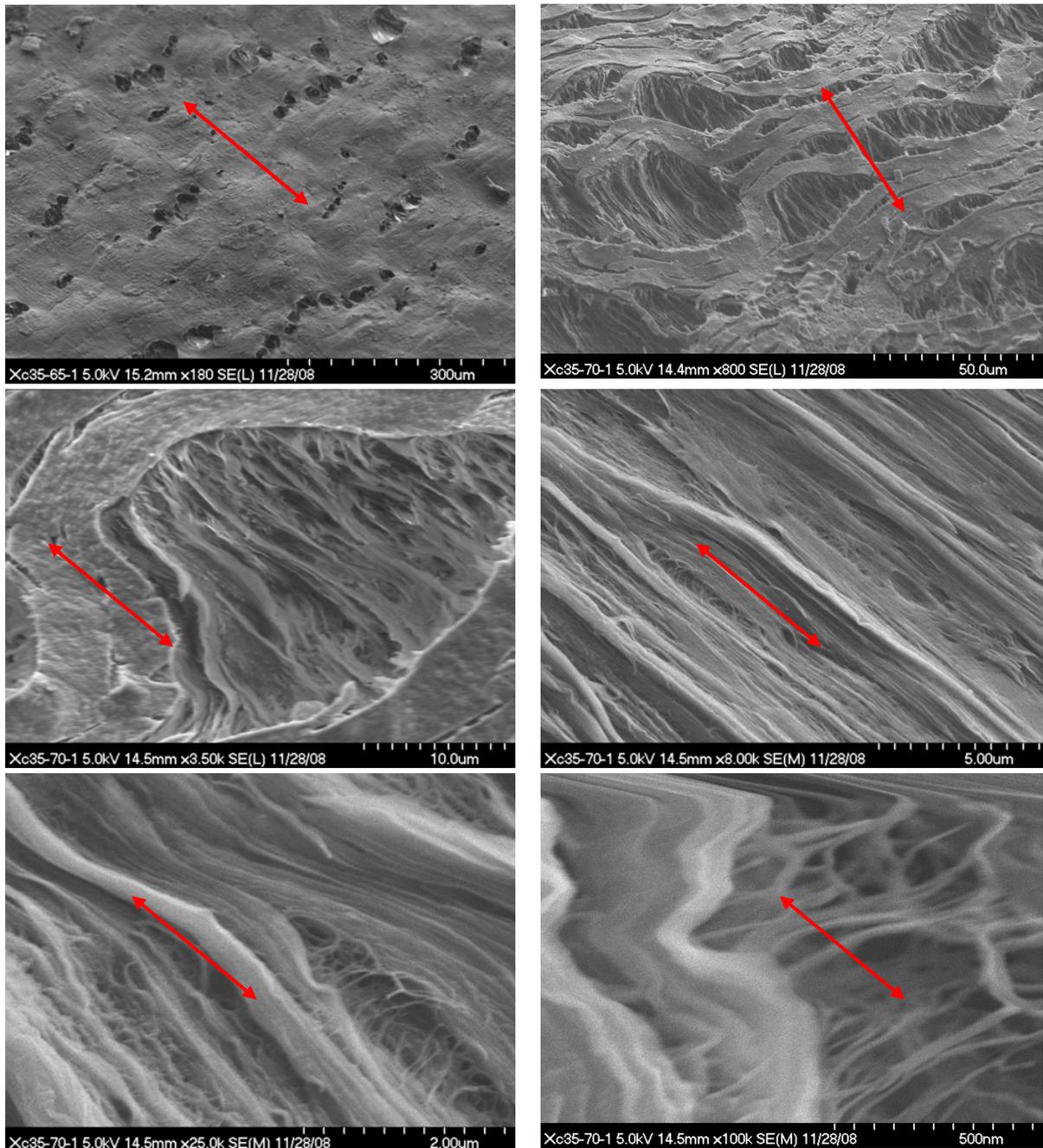


Fig V.2.7 : Micrographies MEB obtenues pour un échantillon ayant un taux de cristallinité initial de 25% déformé à 75°C de 200%

Comme le montrent les images de cette figure, l'échantillon présente de larges cavités à l'intérieur desquelles sont présentes des macro-fibrilles de diamètre comparable à celles observées dans le cas précédent.

En résumé, l'analyse MEB montre que, dans le cas des échantillons de PLA initialement semi-cristallins, de nombreux mécanismes élémentaires de plasticité sont mis en jeu aux petites déformations, et que, aux grandes déformations, le mécanisme prédominant est le mécanisme de transformation fibrillaire. Comme l'indiquaient les analyses SAXS et

WAXS présentées dans le chapitre IV.3, cette transformation fibrillaire induit des changements structuraux profonds.

Il apparaît également que le taux de cristallinité initial ne semble pas influencer significativement l'évolution morphologique du PLA semi-cristallin lors de la déformation. Finalement, contrairement à ce qui a été mis en évidence en termes d'évolution structurale à l'échelle moléculaire, dans la gamme de températures étudiée, ce paramètre n'affecte pas significativement la structuration du matériau à une échelle mésoscopique.

Néanmoins, cette étude ne permet pas d'expliquer toutes les observations en WAXS et SAXS. En particulier, les observations MEB ne sont pas en mesure de révéler des orientations cristallines préférentielles bien que celles-ci aient été clairement mises en évidence par WAXS (cf chap IV.3).

### **V.2.b) Etude des échantillons ayant un taux de cristallinité initial de 40% déformés à 0.04 s<sup>-1</sup> par microscopie à force atomique**

Afin d'identifier clairement les mécanismes élémentaires de plasticité mis en jeu ainsi que la chronologie de l'activation de ces mécanismes durant la déformation, une étude en microscopie à force atomique a été menée. Les résultats présentés dans cette seconde partie ont été obtenus par analyse *ex-situ* des échantillons ayant un taux de cristallinité initial  $\chi_c = 40\%$  et déformés à  $T_d = 90^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $0.04\text{ s}^{-1}$ . Pour rappel, à  $90^\circ\text{C}$  l'analyse WAXS a montré qu'à cette température il y avait formation d'une phase mésomorphe et d'une phase cristalline durant la déformation. Dans toute cette partie, sauf indication contraire, l'image de gauche correspond à l'image hauteur, l'image de droite à l'image amplitude et l'axe de sollicitation est vertical.

L'image de la figure V.2.8 illustre la morphologie initiale de l'échantillon. Celle-ci est constituée majoritairement de sphérolites ayant une taille moyenne de 2-3  $\mu\text{m}$ . Rappelons que la taille des sphérolites est environ 100 fois inférieure à l'épaisseur des films.

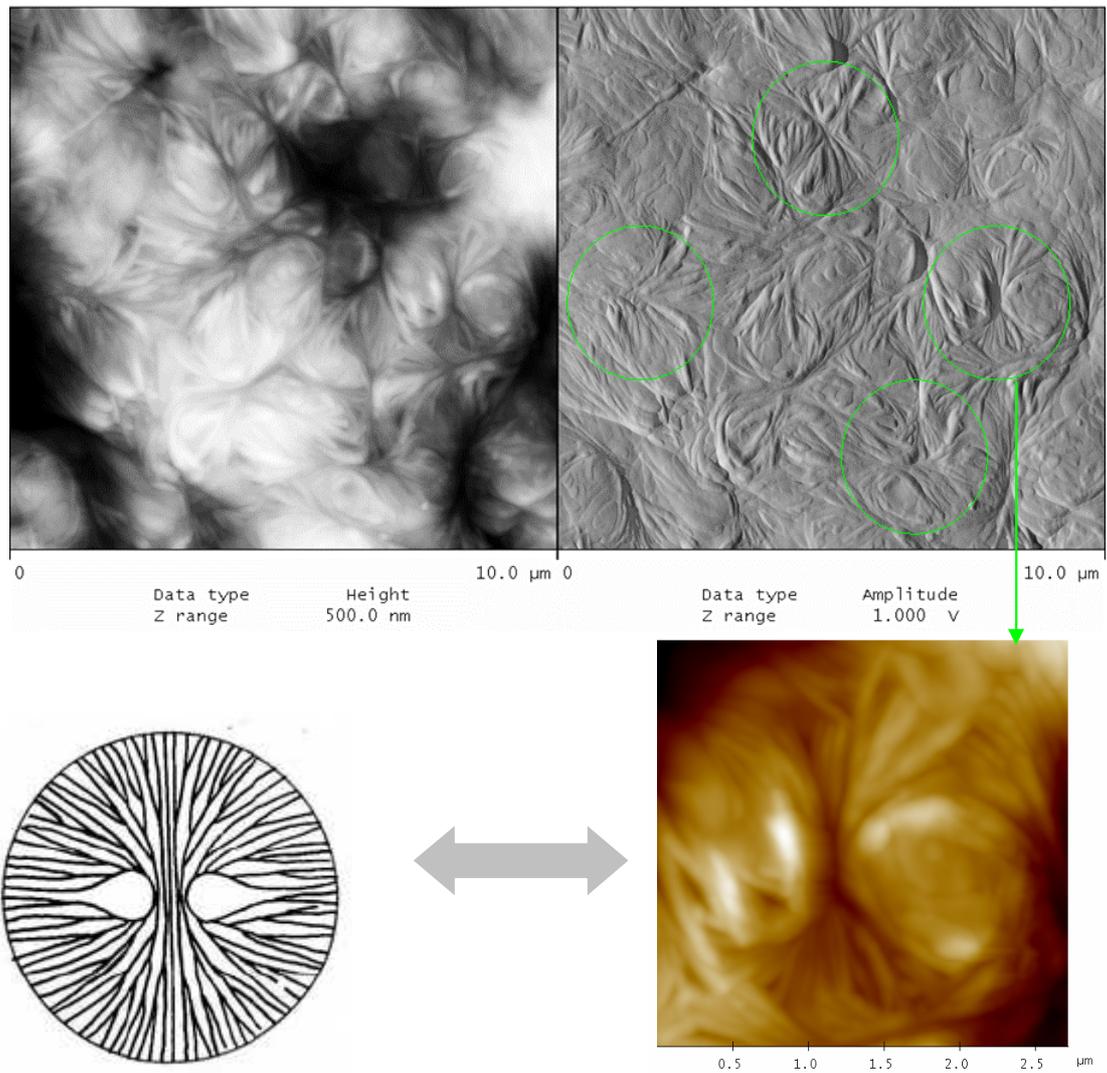
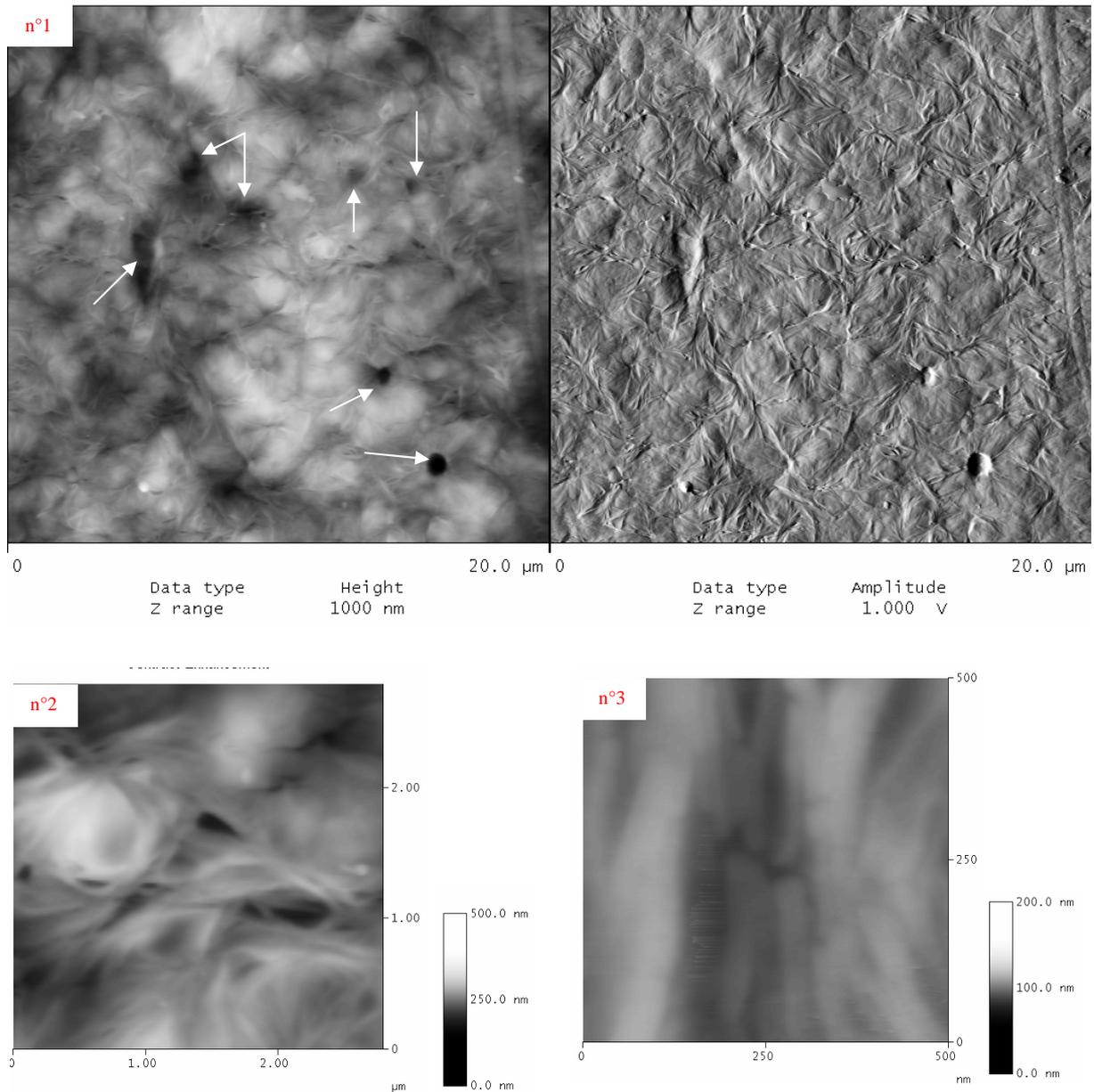


Fig V.2.8 : Images AFM de l'échantillon non déformé.

L'analyse à une plus petite échelle des sphérolites montre que ceux-ci sont constitués de deux gerbes situées de part et d'autre d'une axialite.

Les images présentées sur la figure V.2.9 ont été obtenues sur un échantillon déformé d'un taux de 10%.



**Fig V.2.9 : Images AFM d'un échantillon déformé de  $\epsilon_1 \approx 10\%$  (l'axe de sollicitation est vertical)**

Tout d'abord, l'image hauteur n°1 montre qu'à ce taux de déformation il y a un affaissement du cœur des sphérolites (indiqué par les flèches), cet affaissement résultant probablement des modifications structurales induites par la déformation autour du cœur.

Par ailleurs, on remarque aussi sur cette image la présence de nombreuses cavités perpendiculaires à l'axe de sollicitation dans les zones équatoriales des sphérolites, comme l'illustre l'image n°2, ce qui confirme les résultats obtenus par SAXS (cf chap IV.3). Ces cavités, d'une épaisseur variant de dix à cent nanomètres, se forment par séparation de lamelles cristallines adjacentes situées perpendiculairement à l'axe de sollicitation. Finalement, comme le montre l'image n°3, la déformation induit également une fragmentation des lamelles cristallines orientées selon l'axe de sollicitation.

Pour un taux de déformation plus important (*i.e.* 20%), l'image n°1 présentée sur la figure V.2.10 montre un allongement du cœur du sphérolite selon l'axe de sollicitation ainsi qu'une augmentation de la densité et de l'épaisseur des cavités.

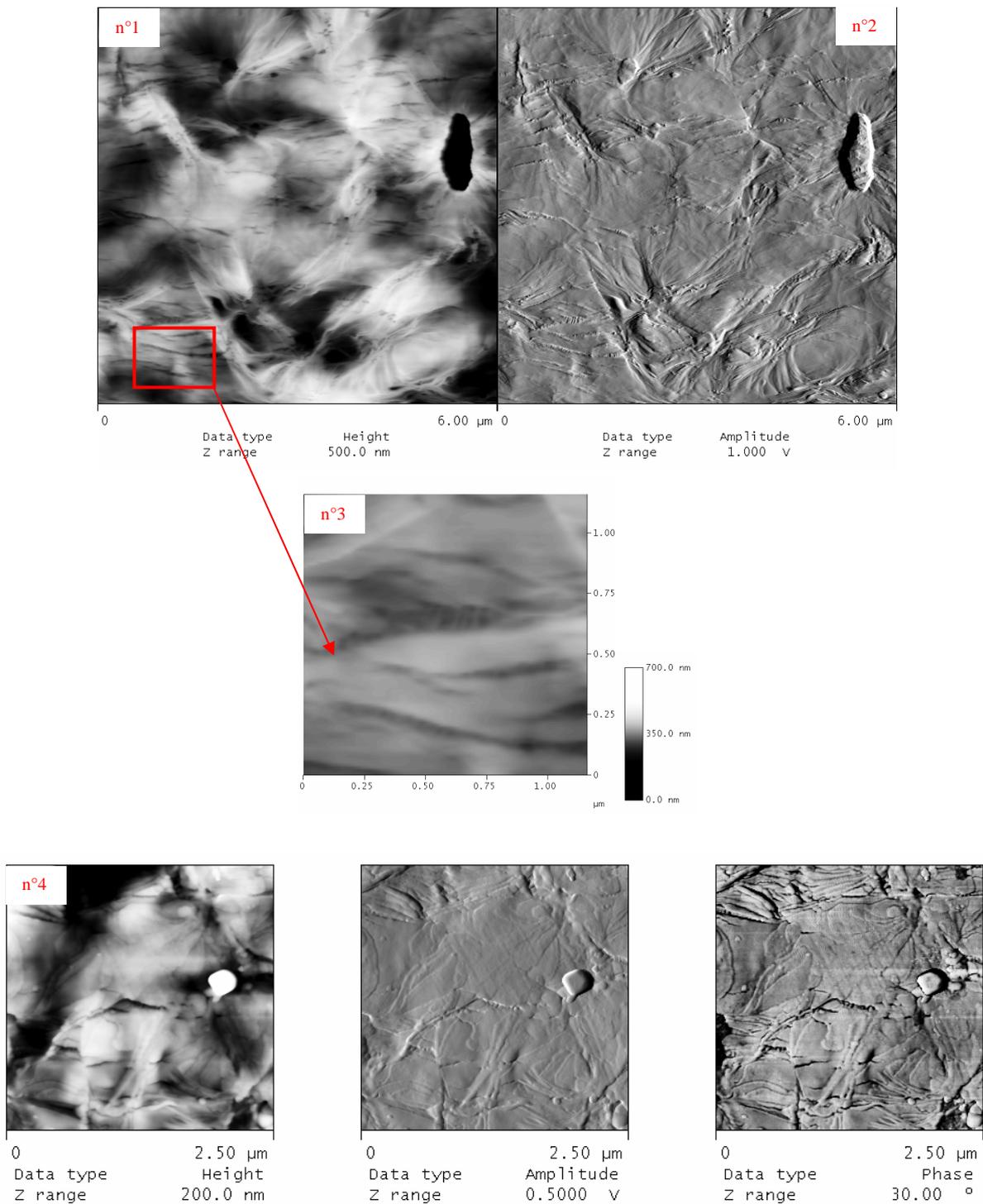


Fig V.2.10 : Images AFM d'un échantillon déformé de  $\epsilon_1 \approx 20\%$  (l'axe de sollicitation est vertical)

Sur l'image n°3 on distingue clairement, à ce taux de déformation, des fibrilles d'un diamètre d'environ 20 nm, au sein des craquelures. De plus, l'image n°4 montre que, dans les

zones équatoriales, les lamelles cristallines ont tendance à se mettre à plat à la surface de l'échantillon.

L'image présentée sur la figure V.2.11, obtenue pour  $\epsilon_1 \approx 30\%$ , indique que la structure sphérolitique initiale a quasiment complètement disparu. Seules les axialites des sphérolites initialement orientées selon l'axe de sollicitation sont conservées alors que les zones équatoriales sont totalement déstructurées

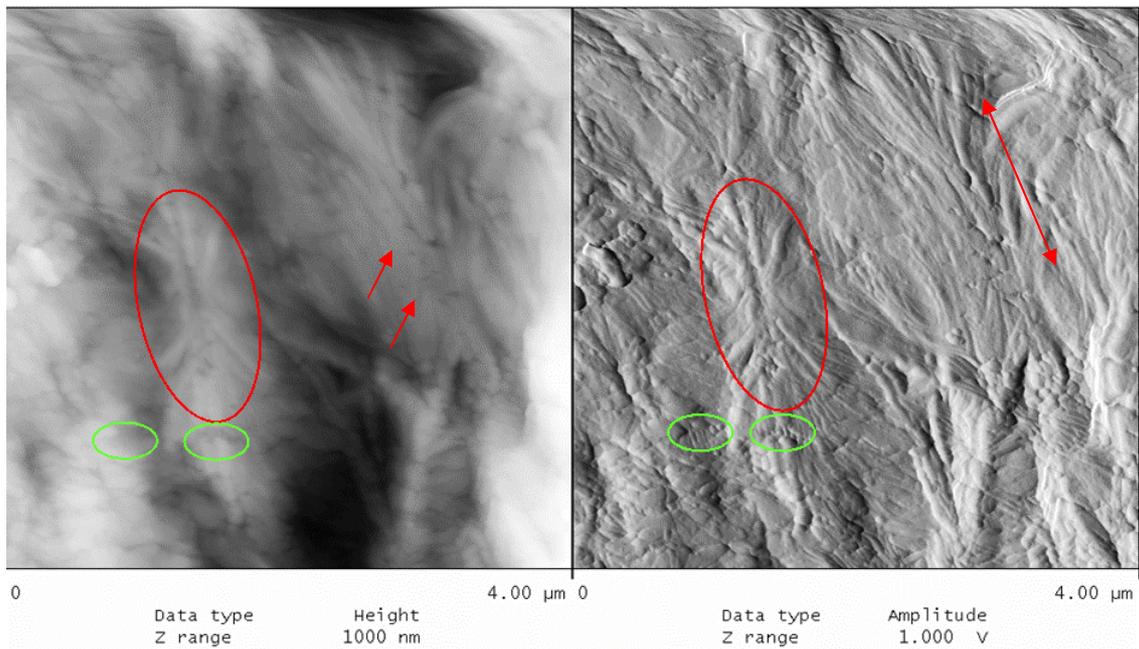
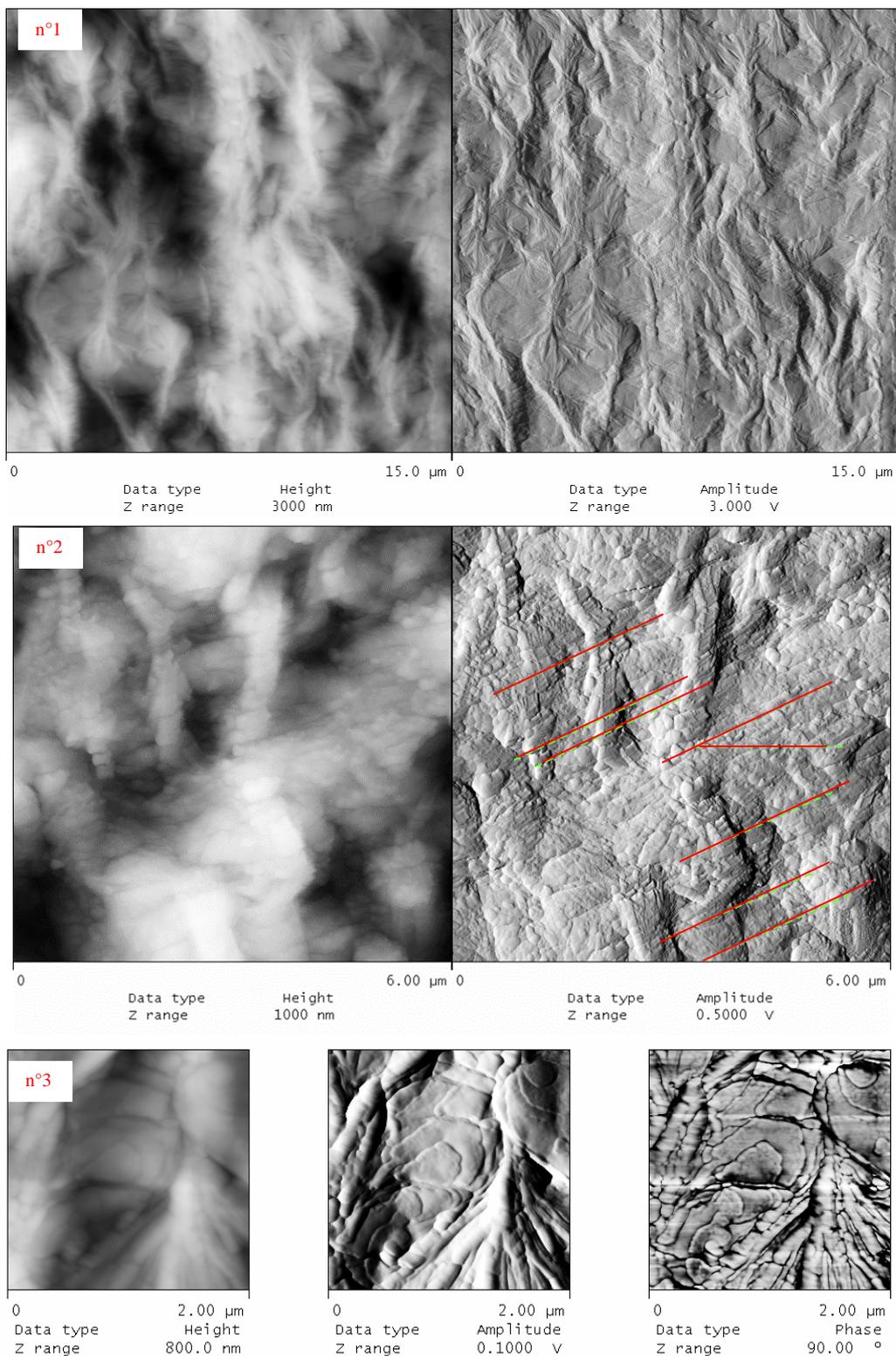


Fig V.2.11 : Images AFM d'un échantillon déformé de  $\epsilon_1 \approx 30\%$  (l'axe de sollicitation est vertical)

On observe également l'amorçage d'une transformation fibrillaire (cercles verts) à partir des lamelles fragmentées orientées selon l'axe de sollicitation.

Pour un taux de déformation plus important, *i.e.*  $\epsilon_1 \approx 65\%$ , on observe, comme le montre l'image n°1 (figure V.2.12), une texturation du matériau avec en particulier une orientation des axialites selon l'axe de sollicitation. L'image hauteur met également en évidence la présence de fibrilles de quelques microns de longueur, orientées selon l'axe de sollicitation. Le taux auquel est observée cette transformation fibrillaire correspond, à la précision des mesures près, au taux de déformation à partir duquel le taux de phase cristalline « thermique » diminue au profit du taux de phase cristalline « mécanique » (Chap IV.3). Ce résultat est cohérent avec le modèle de transformation fibrillaire de Peterlin durant lequel les cristaux initiaux sont « décristallisés » pour ensuite recristalliser par étirage.

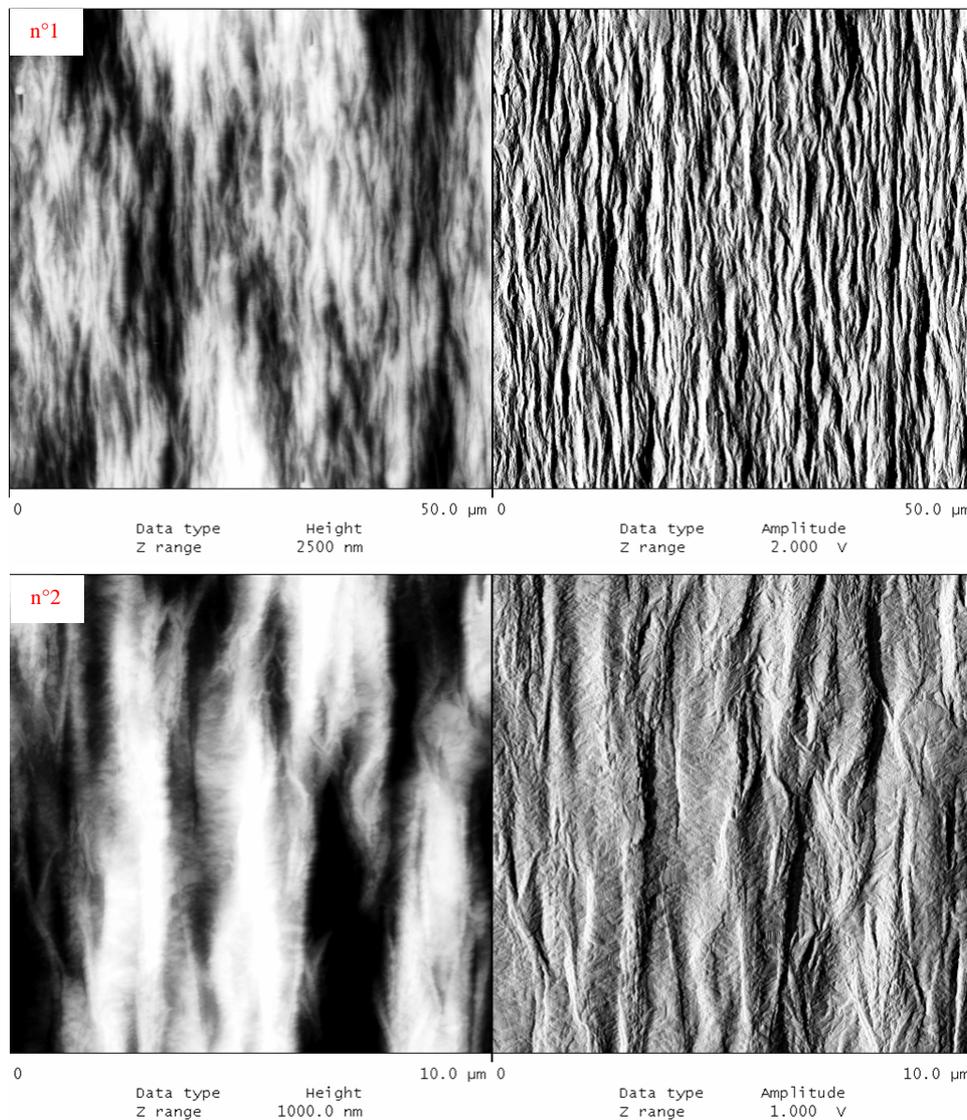


**Fig V.2.12 : Images AFM d'un échantillon déformé de  $\epsilon_l \approx 65\%$  (l'axe de sollicitation est vertical)**

Une analyse plus fine des zones équatoriales (images n°2) met en évidence la présence de bandes inclinées d'environ  $70^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation. Ces bandes sont attribuées au mécanisme de cisaillement et leur inclinaison correspond à l'inclinaison des plans cristallins observée en WAXS pour les blocs cristallins (chap IV.3).

Durant la déformation il y a donc basculement des lamelles cristallines qui s'orientent dans une position plus favorable au cisaillement. Finalement, l'image n°3 montre que, hormis les lamelles cristallines très fragmentées qui composent les axialites, les autres lamelles sont majoritairement orientées à plat.

Les images obtenues à  $\epsilon_1 \approx 165\%$  (Fig V.2.13) mettent en évidence la coexistence de zones fibrillées et de zones « saines » au sein desquelles les lamelles cristallines sont fragmentées. A ce stade de la déformation, on remarque également la présence d'une forte densité de bandes de cisaillement. L'image n°3 montre la présence de zones où la morphologie est de type « nodulaire » à l'instar de la situation rencontrée par exemple dans le Polypropylène [Voit1]. Ces nodules, d'une taille variable d'environ une dizaine de nanomètres et de forme plutôt rectangulaire, sont orientés de manière anisotrope et majoritairement inclinés par rapport à l'axe de sollicitation. L'angle d'inclinaison, d'environ  $20^\circ$ , suggère que ces nodules sont issus du cisaillement des lamelles couchées.



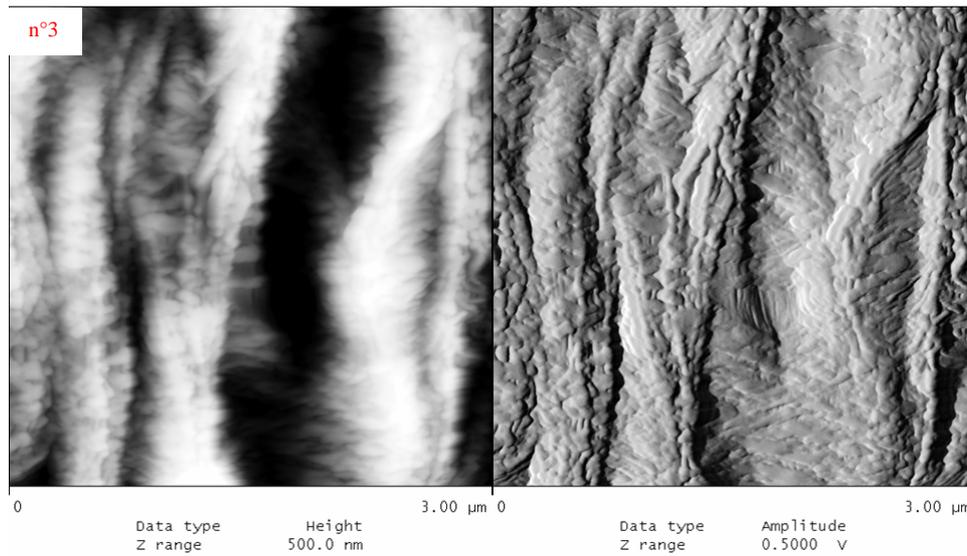
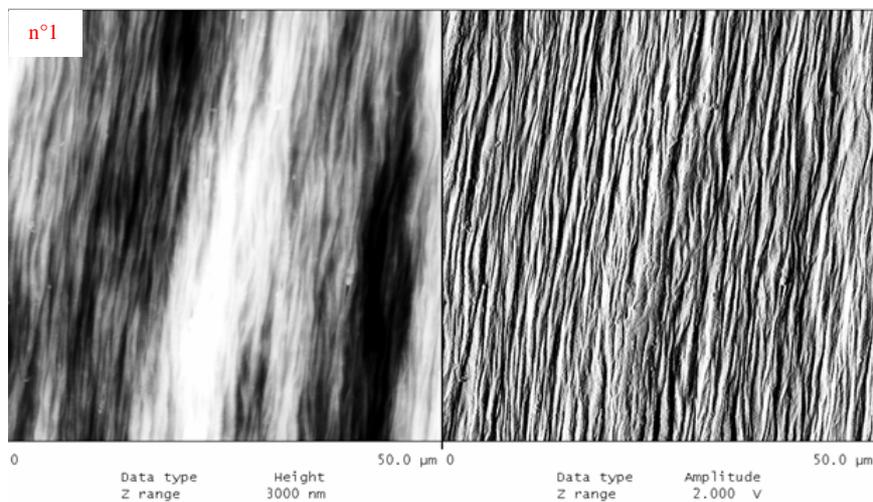


Fig V.2.13 : Images AFM d'un échantillon déformé de  $\epsilon_l \approx 165\%$

Pour  $\epsilon_l \approx 200\%$ , la figure V.2.14, révèle une structure fortement fibrillée (Image n°1). Une analyse plus précise de la surface (image n°2) montre que la morphologie est complètement de type nodulaire, indiquant que l'ensemble des zones « saines » ont été déstructurées par le cisaillement.



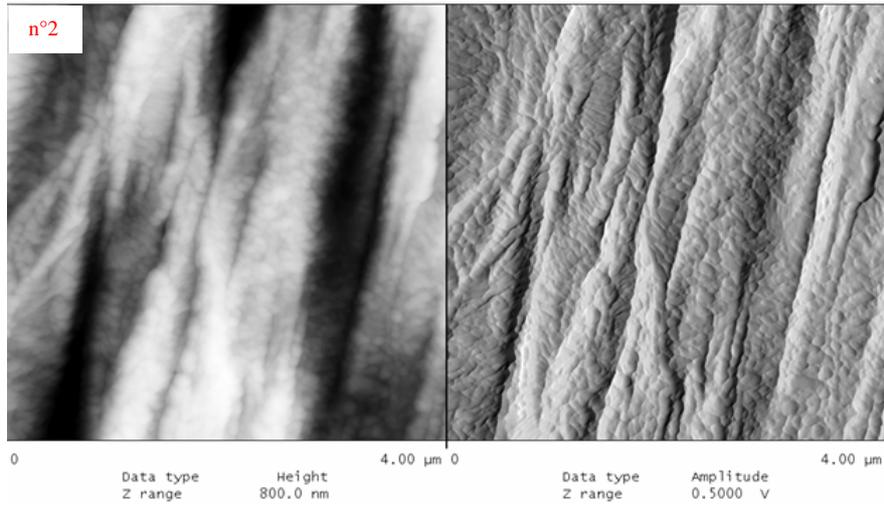
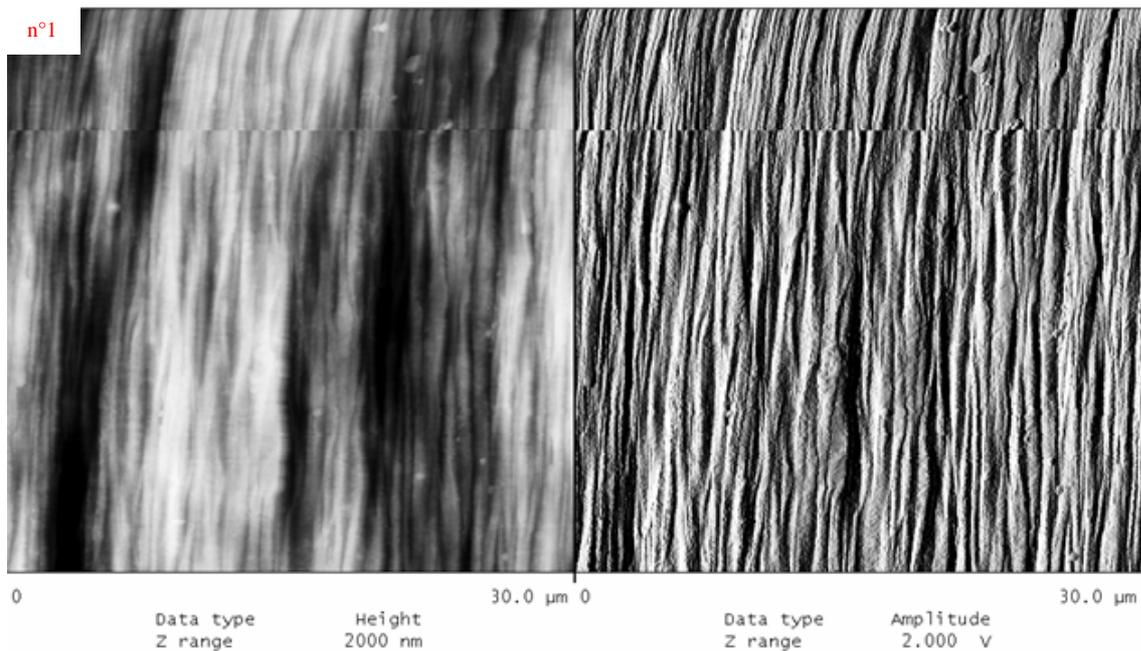


Fig V.2.14 : Images AFM d'un échantillon déformé de  $\epsilon_t \approx 200\%$

L'évolution structurale du matériau avec le taux de déformation résulte en une structure complètement fibrillaire, ce qui confirme l'analyse SAXS qui montrait une augmentation de l'intensité du signal diffusé avec la déformation, ou en d'autres termes, une augmentation du nombre de fibrilles avec la déformation.

Les images rapportées sur la figure V.2.15, obtenues pour un taux de déformation de 365%, ne montrent pas d'évolution significative de la morphologie du matériau qui est, là encore, formée de fibrilles, d'un diamètre de l'ordre du micron, présentant une structure nodulaire.



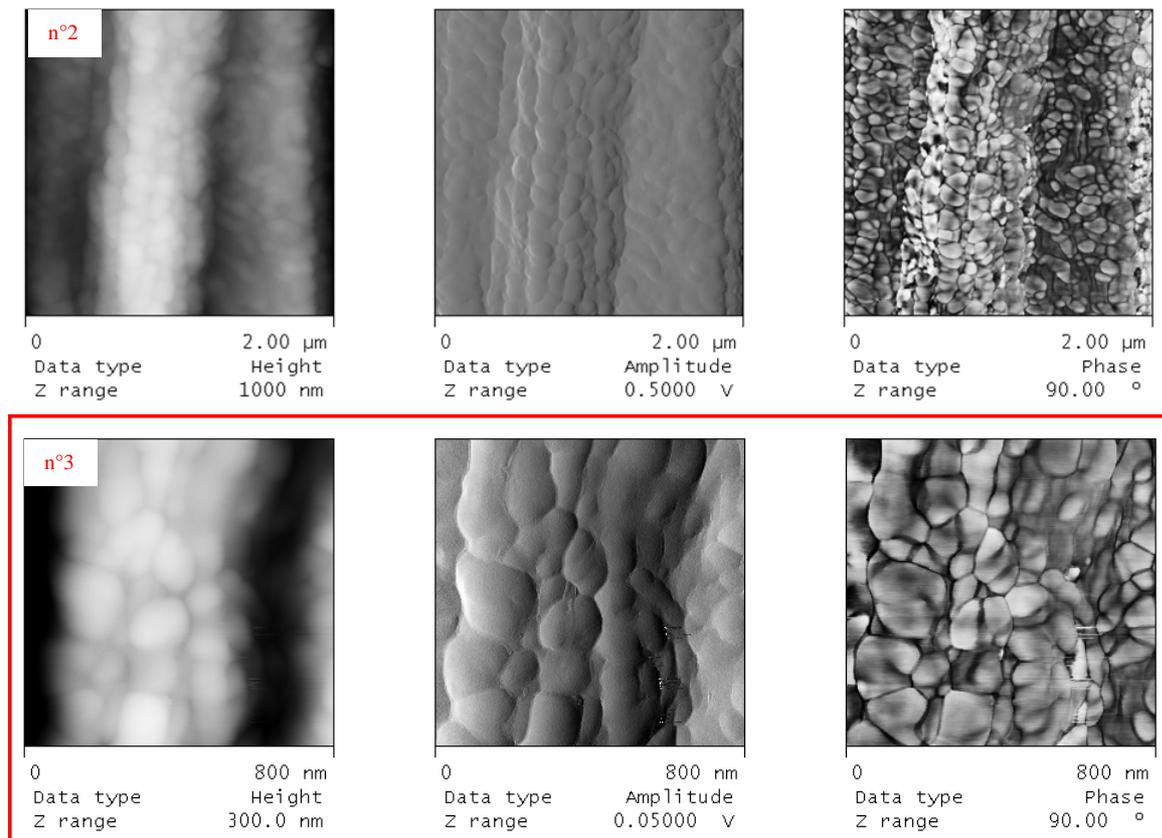


Fig V.2.15 : Images AFM d'un échantillon déformé de  $\epsilon_1 = 365\%$  (l'axe de sollicitation est vertical)

On constate, à plus petite échelle, (images n°2&3) une homogénéisation de la taille des nodules avec l'augmentation de la déformation. En effet, ces derniers, plutôt rectangulaires et de taille hétérogène à  $\epsilon \approx 200\%$ , apparaissent ici de forme et de taille plus homogènes. On peut également noter que l'orientation préférentielle de ces nodules, observée aux plus faibles déformations, a ici disparu et que ces derniers présentent à ce stade de la déformation une orientation globale isotrope.

Les images obtenues pour des taux de déformation plus importants (Fig V.2.16) illustrent l'évolution de la transformation fibrillaire, la morphologie étant de mieux en mieux définie avec l'augmentation de la déformation.

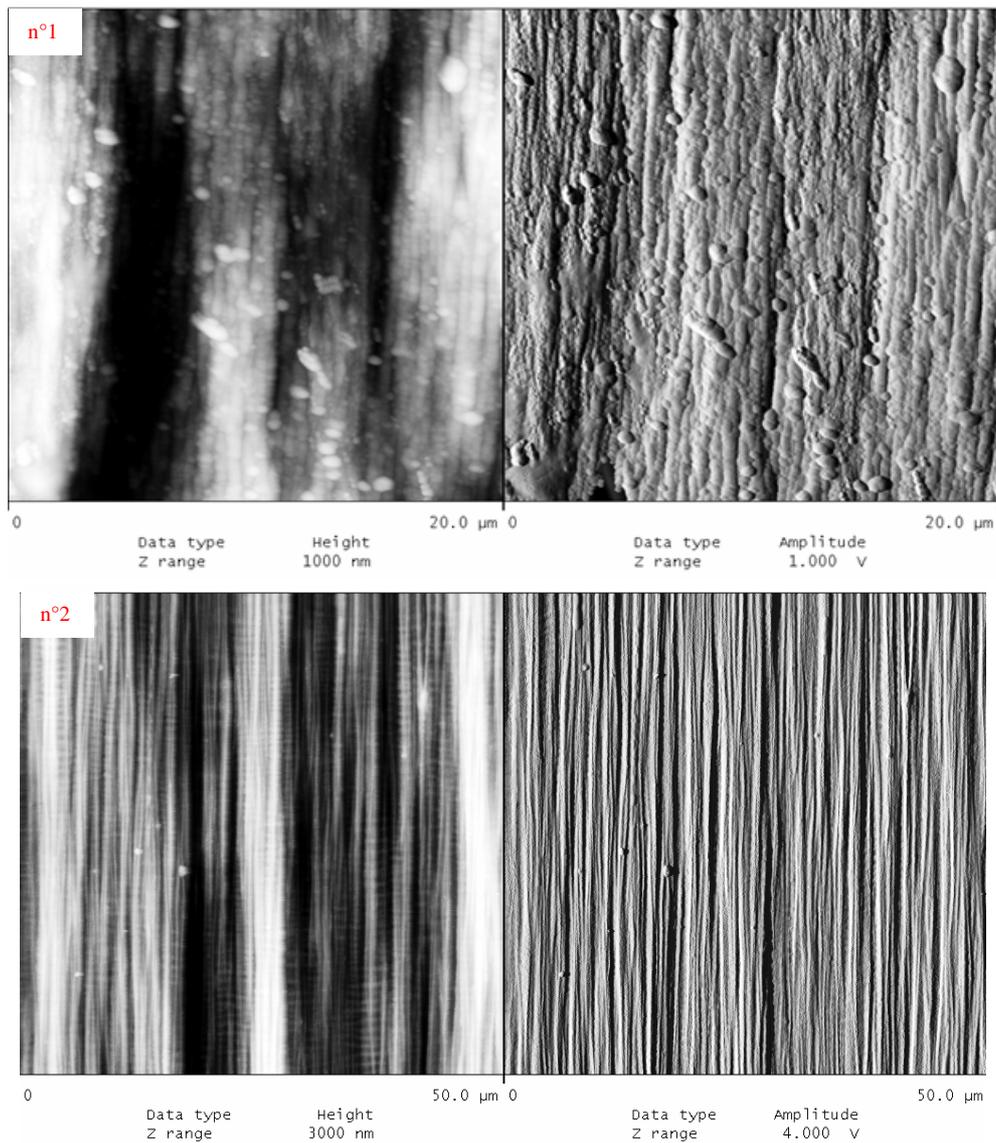


Fig V.2.16 : Images AFM d'un échantillon déformé de (image n°1)  $\epsilon_i \approx 465\%$   
et  $\epsilon_i = \epsilon_{rupture}$  (l'axe de sollicitation est vertical)

Cette étude a donc permis de caractériser l'évolution structurale du PLA semi-cristallin lors d'une déformation uni-axiale et ainsi de mettre en évidence les mécanismes de déformation mis en jeu. Il a été montré que la plasticité était initiée par les mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines et de craquelage s'accompagnant également d'un couchage des lamelles hors de l'axialité. Aux plus grandes déformations, on observe une fibrillation du matériau, responsable des transformations de phases mises en évidence par WAXS.

## V.2.c) Synthèse

A partir des observations faites en microscopie et des résultats présentés au chapitre IV.3 il est donc possible de proposer un modèle pour la déformation du PLA semi-cristallin sollicité uni-axialement.

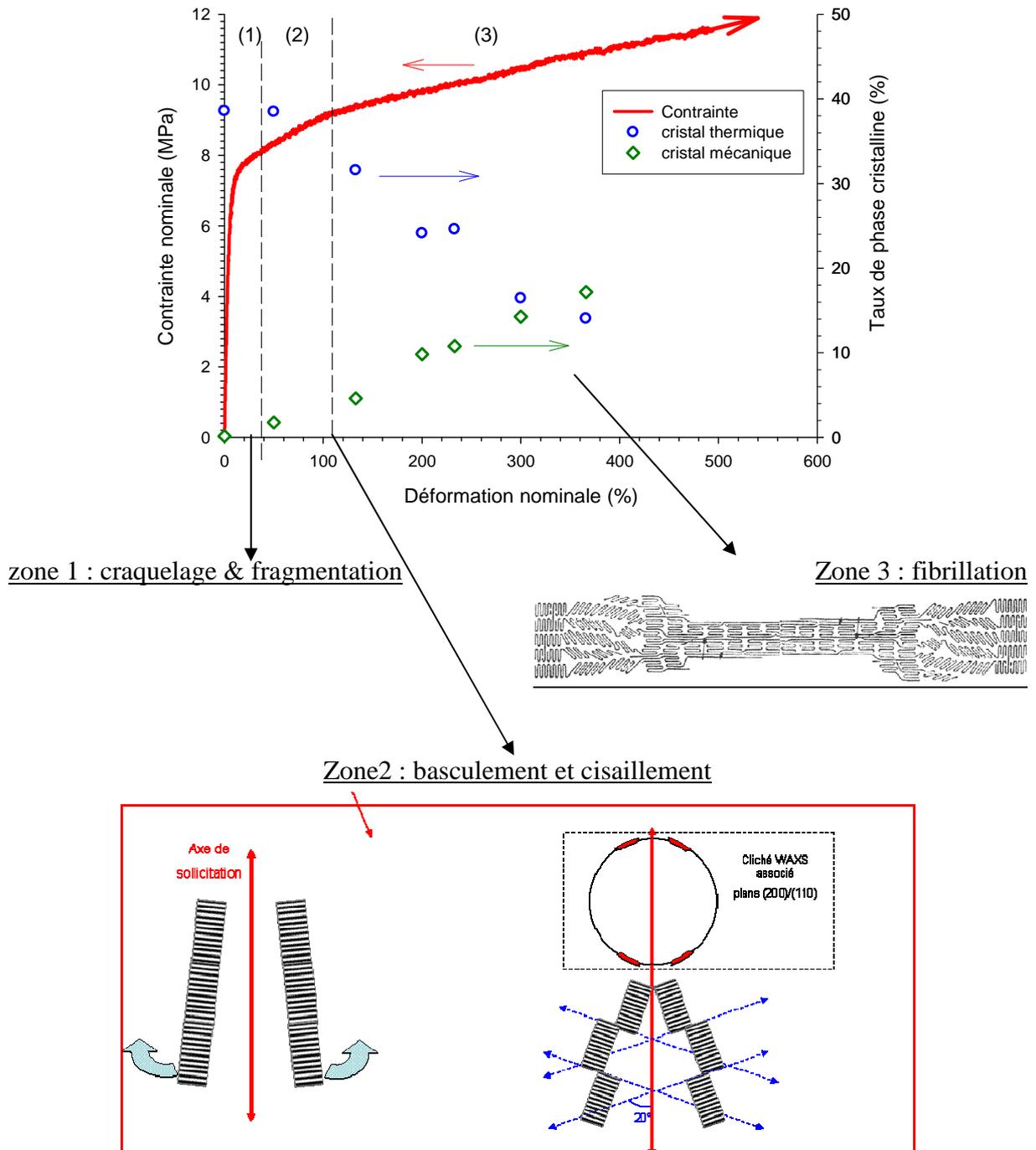


Fig V.2.17 : Proposition d'un modèle de déformation pour le PLA semi-cristallin étiré uni-axialement.

Ce modèle, schématisé sur la figure V.2.17, montre qu'au début de la déformation (pour  $\epsilon \leq 20\%$ ) il y a :

- formation de craquelures par séparation inter-lamellaire au niveau des lamelles perpendiculaires à la surface de l'échantillon situées dans les zones équatoriales.
- fragmentation des lamelles parallèles à l'axe de sollicitation, les parties de lamelles fragmentées étant reliées par des fibrilles.

Avec l'augmentation de la déformation, les fibrilles situées entre les lèvres de la craquelure et entre les parties fragmentées de la lamelle s'allongent par extraction de matière depuis les zones saines (*i.e.* par « débobinage » des chaînes qui constituent les lamelles cristallines).

Dans le même temps on observe un couchage d'une partie des lamelles ainsi qu'une réorientation de certaines lamelles cristallines qui basculent dans une position plus favorable au cisaillement, mécanisme qui à ce stade participe activement à la déformation plastique du matériau et induit une morphologie « nodulaire ». Enfin, à partir des blocs créés par le cisaillement, on assiste à une fibrillation du matériau et coalescence des micro-fibrilles précédemment formées en « macro-fibrilles » d'un diamètre de l'ordre du micron, la cohésion de ces « macro-fibrilles » étant assurée par des molécules liens inter-fibrilles comme illustré sur le schéma.

Finalement, il est intéressant de discuter de l'angle entre les bandes de cisaillement précédemment mises en évidence, car cet angle de  $70^\circ \pm 5^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation est tout à fait atypique. En effet, si l'on considère que le cisaillement observé est un glissement cristallin, les plans de glissement possibles sont les plans contenant les chaînes (*i.e.* les plans  $(hk0)$ ). Or le glissement cristallin, parfaitement décrit par la loi de Schmidt, prédit que le cisaillement est plus facile lorsque l'angle entre les plans cristallins et l'axe de sollicitation est de  $45^\circ$ . Dans notre cas, le cisaillement observé n'est donc pas imposé par la phase cristalline du matériau mais il semblerait plutôt que ce soit la phase amorphe du matériau qui gouverne le mécanisme comme l'ont proposé Ferreiro et al. dans le cas du PA6 [Ferr1]. Néanmoins, à l'heure actuelle il n'existe pas d'explication à ce phénomène. Dans notre cas, les données SAXS sur une large gamme de déformation auraient pu apporter de précieuses informations, mais le phénomène de cavitation, activé dès les premiers stades de la déformation, empêche d'obtenir des informations sur la structure cristalline du matériau. Grâce à l'étude WAXS effectuée *in-situ* il est néanmoins possible d'affirmer que l'angle observé n'est pas dû à une relaxation des lamelles cristallines lors de la décharge mais correspond bien à un angle pour lequel le cisaillement est le plus favorable.

Cette étude préliminaire demande donc à être complétée. Il importe en particulier d'examiner plus précisément les taux de déformation intermédiaires. De plus, le modèle proposé ne prend pas en compte le rôle que peut avoir la phase amorphe dans notre matériau bien que, d'une part celle-ci en soit la phase majoritaire, et d'autre part, elle joue indubitablement un rôle clé lors de la déformation.

## **Conclusions du chapitre**

- La déformation du PLA semi-cristallin est complexe et met en jeu de nombreux mécanisme de plasticité élémentaires :
  - aux « faibles » déformations : craquelage et fragmentation.
  - aux déformations « intermédiaires » : orientation et cisaillement.
  - aux « grandes » déformations : fibrillation.
- La température d'étirage ainsi que le taux de cristallinité initial, dans les gammes considérées ici, n'influencent pas significativement l'évolution structurale du PLA à l'échelle mésoscopique (alors qu'ils l'influencent fortement à l'échelle moléculaire).
- La déformation est hétérogène à l'échelle mésoscopique.
- Le cisaillement se fait à un angle atypique de  $70^\circ$  entre les lamelles cristallines et l'axe de sollicitation.

## Références

- [Arno1] Arnold C.M., Kramer E.J.  
Craze microstructure characterization by low-angle electron diffraction and Fourier transforms of craze images  
*Journal of Materials Science*, **1986**, 21, 3601-3610
- [Choi1] Choi K.J., Spruiell J.E., White J.L.  
Structure development in biaxially stretched polystyrene film: PartI. Property-Orientation correlation  
*Polymer Engineering and Science*, 1989, 29, 1516-1523
- [Detr1] Detrez F.  
Nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristallins : Etude in-situ par microscopie à force atomique et modélisation  
Sous la direction de Roland Séguéla – Université des Sciences et Technologies de Lille, **2008**, 154 pages
- [Eben1] Ebener H., Pleuger B., Petermann J.  
Stress and strain oscillations in syndiotactic polypropylene and in Poly(ethylene terephthalate)  
*Journal of applied polymer science*, **1999**, 71, 813-817
- [Ferr2] Ferreira, V., Pennec, Y., Séguéla, R., Coulon, G.  
Shear banding in polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy  
*Polymer*, **2000**, 41, 1561-1569
- [Ferr1] Ferreira, V., Coulon, G.  
Shear banding in strained semicrystalline polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy: Role of the amorphous phase  
*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **2004**, 42, 687-701
- [Frie1] Friedrich K.  
Observation of shear bands in crystalline spherulitic polypropylene under compression at low temperatures  
*Journal of Materials Science*, **1980**, 15, 258-262
- [Karg1] Karger-Kocsis, J., Benevolenski, O.I., Moskala, E.J.  
Toward understanding the stress oscillation phenomenon in polymers due to tensile impact loading  
*Journal of Materials Science*, **2001**, 36, 3365-3371
- [Kram1] Kramer E.J.  
Craze fibril formation and breakdown  
*Polymer Engineering and Science*, **1984**, 24, 761-769
- [Li1] Li J.C.M.  
Behavior and properties of shear bands  
*Polymer Engineering and Science*, **1984**, 24, 750-760

- [McKe1] McKenna G.  
Mechanical rejuvenation in polymer glasses: fact or fallacy?  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, **2003**, 737–763
- [Paku1] Pakula T., Fischer E.W.  
Instabilities of the deformation process in cold drawing of Poly(ethylene terephthalate) and other polymers  
*Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1981**, 19, 1705-1726
- [Ronk1] Ronkay F., Czigany T.  
Cavity formation and stress-oscillation during the tensile test of injection molded specimens made of PET  
*Polymer Bulletin*, **2006**, 57, 989-998
- [Thom1] Thomas C.  
Microscopie à force atomique in-situ et nano mécanismes de plasticité dans les polymers semi-cristallins  
Thèse sous la direction de Roland Séguéla – Université des Sciences et Technologies de Lille, **2006**, 204 pages
- [Toda1] Toda A.  
Oscillation and instability of neck propagation in poly(ethylene terephthalate) films  
*Polymer*, **1993**, 34, 2306-2314
- [Toda2] Toda, A., Tomita C., Hikosaka M., Hibino Y., Miyaji H., Nonomura C., Suzuki T., Ishihara H.  
Thermo-mechanical coupling and self-excited oscillation in the neck propagation of PET films  
*Polymer*, **2001**, 43, 947-951
- [Vas1] Vas L.M., Ronkay F., Czigany T.  
Modeling tensile force oscillation during the tensile test of PET specimens  
*Express Polymer Letters*, **2009**, 3, 63-69
- [Voit1] Voitot T.  
Etude par microscopie à force atomique des mécanismes de plasticité dans le polypropylène isotactique  $\beta$ .  
Thèse sous la direction de Ghislain Coulon – Université des Sciences et Technologies de Lille, **2000**, 226 pages
- [Wu1] Wu J.B.C., Li J.C.M.  
Slip processes in the deformation of Polystyrene  
*Journal of Materials Science*, **1976**, 11, 434-444



---

---

## **Chapitre VI : Etude du biétirage biaxial du PLA**

---

---

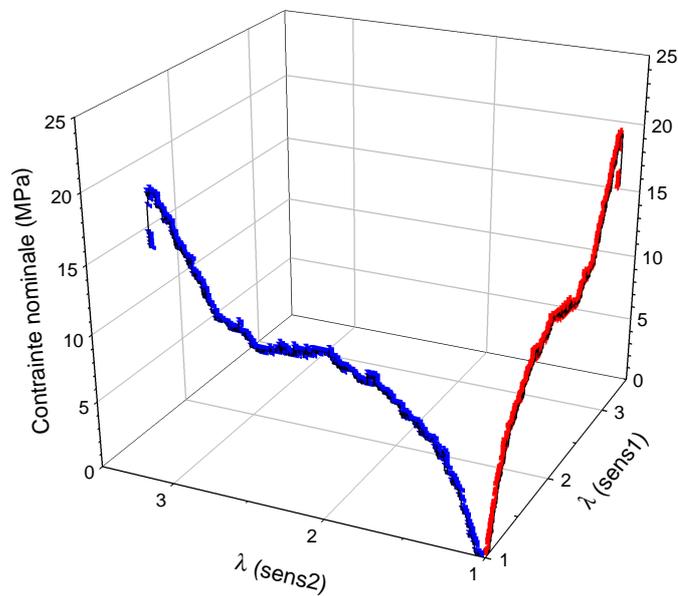
<b>VI.1) Etude du comportement mécanique en biétirage .....</b>	<b>289</b>
<b>VI.2) Etude de l'évolution structurale en biétirage simultané .....</b>	<b>290</b>
<b>VI.3) Etude de l'évolution structurale en biétirage séquentiel.....</b>	<b>293</b>
<b>VI.4) Comparaison simultané / séquentiel .....</b>	<b>295</b>
<b>VI.5) Comportement thermique des films de PLA biétirés.....</b>	<b>298</b>
<b>VI.6) Influence du biétirage sur les propriétés du matériau .....</b>	<b>301</b>
VI.6.a) Influence sur les propriétés mécaniques.....	301
VI.6.b) Influence sur les propriétés de perméabilité .....	302
VI.6.c) Stabilisation des films biétirés.....	304
<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>308</b>
<b>Références .....</b>	<b>309</b>



## VI.1) Etude du comportement mécanique en biétirage

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude de l'évolution des propriétés du PLA en relation avec la structuration induite par déformation. Comme il a déjà été mentionné au chapitre II.7, les essais de biétirage ont été réalisés à une température de 70°C et une vitesse de déformation initiale de  $0.01 \text{ s}^{-1}$  (*i.e.* comparable à celle utilisée lors des essais de déformation uniaxiaux) selon différentes modes, à savoir biétirage simultané, biétirage séquentiel et uniaxial planaire.

Les courbes contrainte-déformation nominales obtenues lors de ces essais sont rapportées sur la figure VI.1.



(a)

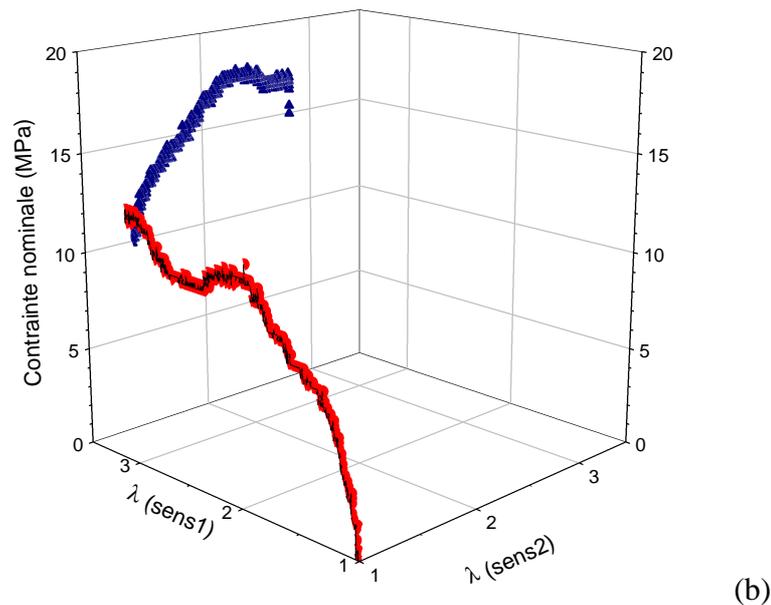


Fig VI.1 Courbes contrainte déformation nominales obtenus pour les films de PLA amorphe biétirés (a) simultanément et (b) séquentiellement

Les courbes contrainte-déformation nominales obtenues en biétirage simultané sont similaires à celles obtenues précédemment lors de l'étirage uniaxial du PLA, à savoir, un premier stade durant lequel la déformation plastique s'effectue à contrainte constante puis un stade de durcissement qui débute vers  $\lambda = 2.5 \times 2.5$ .

Dans le cas d'un échantillon biétiré séquentiellement on observe, durant le premier stade de la déformation (*i.e.* stade d'étirage uniaxial contraint transversalement), le même comportement que précédemment. Durant le deuxième stade de l'étirage le durcissement se poursuit jusqu'à  $\lambda = 2.5 \times 2.5$ , puis la déformation se poursuit à contrainte constante. On peut également remarquer que la contrainte d'étirage en fin d'essai est similaire dans les deux modes de biétirage.

Afin d'établir les relations entre le comportement mécanique et la structure induite lors de la déformation, les échantillons biétirés ont été analysés *ex-situ* par diffraction des rayons X. Les résultats seront présentés selon le mode de biétirage.

## **VI.2) Etude de l'évolution structurale en biétirage simultané**

Les clichés pris selon la face du matériau lors du biétirage en mode simultané pour des taux de biétirage de 2x2 et 3x3 sont rapportées sur la figure VI.2. A titre de comparaison, le cliché de diffraction obtenu pour un échantillon cristallisé thermiquement est également représenté sur cette figure.

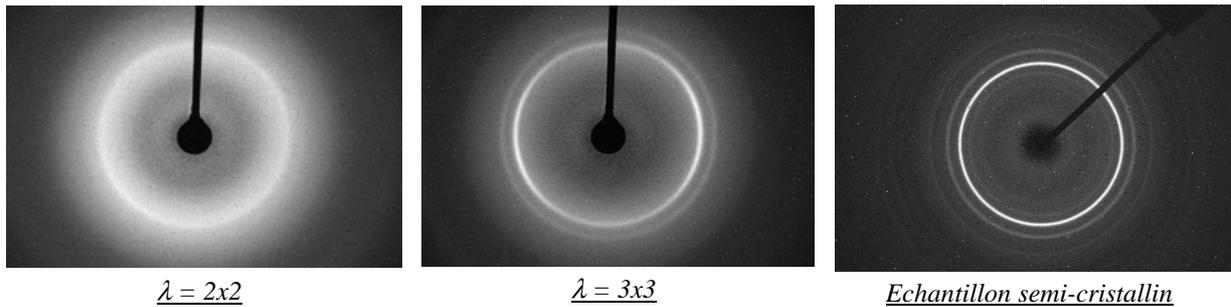


Fig VI.2 : Cliché WAXS obtenu pour des échantillons biétirés en mode simultané et pour un échantillon de PLA semi-cristallin

Pour un taux de biétirage de 2x2, on observe un anneau de diffraction de faible intensité. Cela indique, d'une part la création d'un faible taux de cristallinité et d'autre part, que la cristallisation se fait de manière quasiment isotrope. Pour un taux de biétirage plus élevé (*i.e.* 3x3), la nette intensification de l'anneau de diffraction et l'apparition d'un second anneau indiquent une augmentation substantielle du taux de cristallinité induit. C'est donc cette structuration du matériau qui est à l'origine du durcissement observé sur les courbes contrainte-déformation.

L'analyse des clichés de diffraction pris selon différentes directions du matériau montre que, pour ce mode de sollicitation, la structure induite ne présente pas une symétrie de révolution contrairement au cas de l'étirage unidirectionnel.

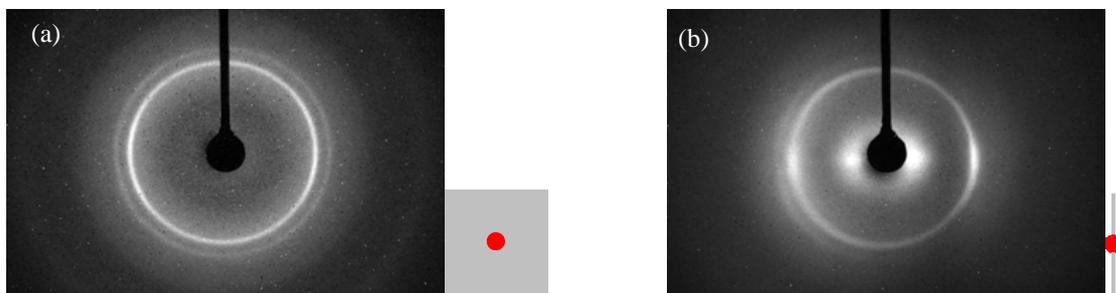


Fig VI.3 : Clichés WAXS d'un échantillon de PLA biétiré de  $\lambda = 3x3$  pris selon (a) la face et (b) selon la tranche du matériau

En effet, le cliché pris selon la face d'un matériau biétiré simultanément d'un taux de 3x3 (Fig IV.3.a) montre des anneaux uniformes, signes d'une répartition isotrope des cristaux, alors que le cliché pris selon la tranche (fig VI.3.b) montre une intensification de la raie principale au niveau de l'équateur indiquant une orientation préférentielle des cristaux dans l'épaisseur du matériau.

Le biétirage simultané entraîne donc une orientation orthotrope des cristaux, comme schématisé sur la figure VI.4.

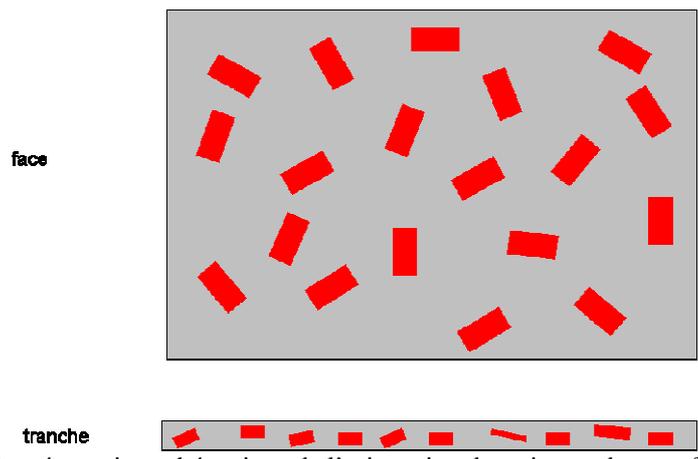


Fig VI.4 : Représentation schématique de l'orientation des cristaux dans un film de PLA biétiré simultanément de  $\lambda = 3 \times 3$

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence des conditions de sollicitation. Il est apparu que l'augmentation de la vitesse de déformation diminue la biétirabilité du matériau. En effet, il a été impossible de biétirer les films de PLA jusqu'à un taux de  $3 \times 3$  à une vitesse de 40 mm/sec. Compte tenu des phénomènes de relaxation rencontrés dans l'étude de la traction uniaxiale, l'influence de la vitesse de sollicitation sur la structuration du matériau lors du biétirage en mode simultané a été étudiée. Les clichés de diffraction des échantillons étirés à différentes vitesses sont rapportés sur la figure VI.5.

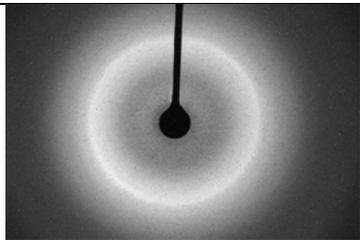
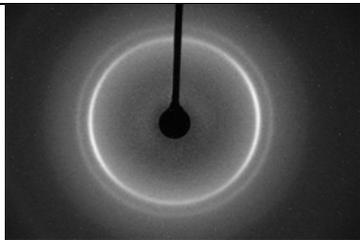
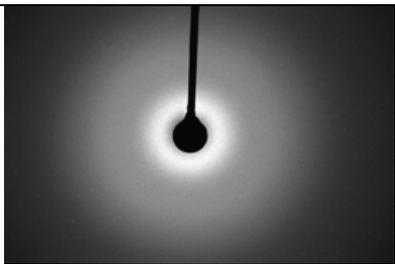
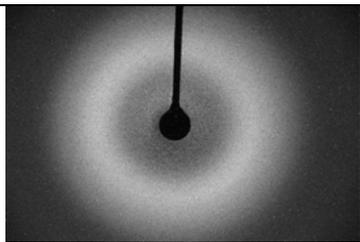
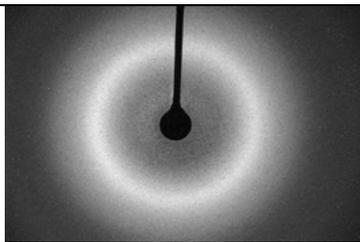
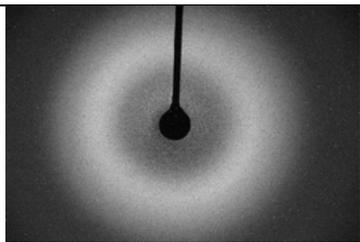
$\lambda = 1 \times 1$	$\lambda = 2 \times 2$	$\lambda = 3 \times 3$
	 v = 1 mm/s	
	 v = 20 mm/s	
	 v = 40 mm/s	

Fig VI.5 : Clichés WAXS obtenus à différents taux de déformation et pour différentes vitesses de sollicitation

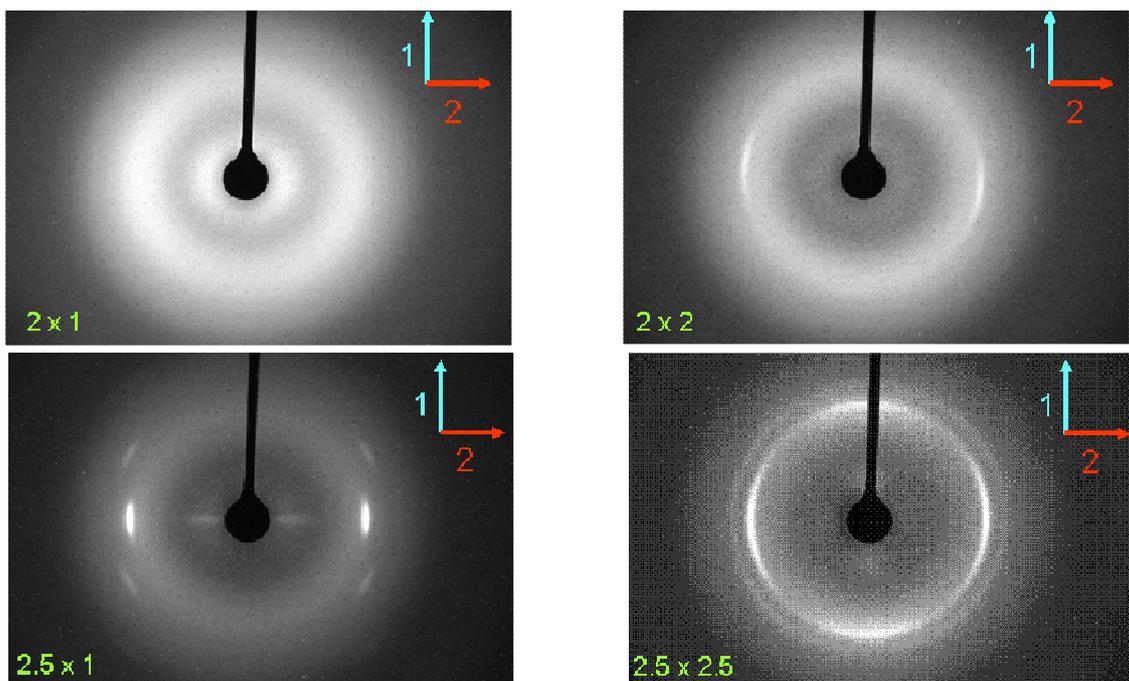
Les clichés WAXS montrent qu'à un taux de déformation équivalent l'augmentation de la vitesse de déformation inhibe la cristallisation du PLA. En effet, pour  $\lambda = 3 \times 3$  à 1 mm/sec, le cliché de diffraction obtenu présente des anneaux intenses caractéristiques d'une structure cristalline alors que pour le même taux de déformation, l'échantillon déformé à une vitesse de 20 mm/sec présente plutôt un halo diffus, caractéristique d'un état mésomorphe.

Ce dernier point est en accord avec l'analyse présentée au chapitre IV.2 de la structure induite lors d'une déformation uniaxiale du PLA que nous avons traitée en termes de dynamique des chaînes macromoléculaires. Les observations faites ici renforcent l'idée que la structure induite est intimement liée à la relaxation des chaînes macromoléculaires. En effet, dans le cas du biétirage à « basse vitesse » les chaînes macromoléculaires semblent avoir eu le temps nécessaire pour relaxer pour s'organiser en structure cristalline, contrairement au biétirage « haute-vitesse » au cours duquel au mieux une phase mésomorphe a pu être formée.

### **VI.3) Etude de l'évolution structurale en biétirage séquentiel**

Nous nous sommes ensuite intéressés à la structuration du matériau lors d'une déformation biaxiale en mode séquentiel. Afin d'obtenir une caractérisation précise des changements structuraux induits lors de ce type de déformation, nous avons également étudié l'évolution structurale du matériau lorsque celui-ci est soumis à une déformation uniaxiale planaire qui n'est autre que la première étape du biétirage séquentiel.

La figure VI.6 présente les clichés de diffraction obtenus pour les échantillons étirés en mode uniaxial planaire et biétirés séquentiellement à différents taux. Les directions 1 et 2 correspondent respectivement à la première et à la seconde directions d'étirage.



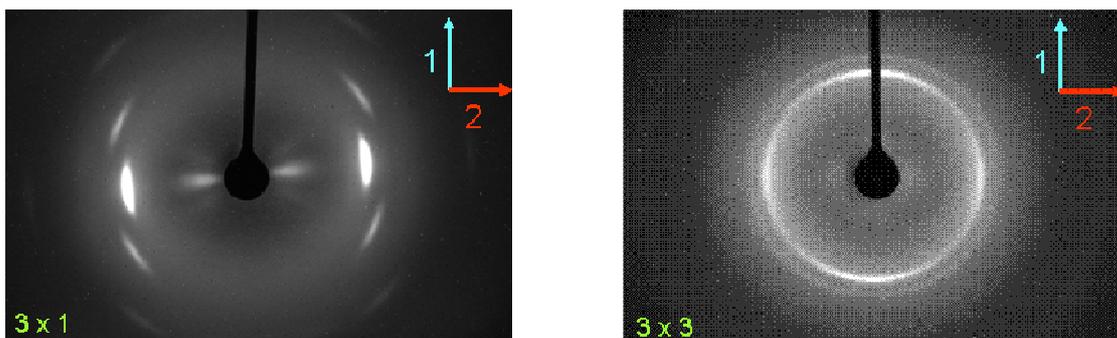
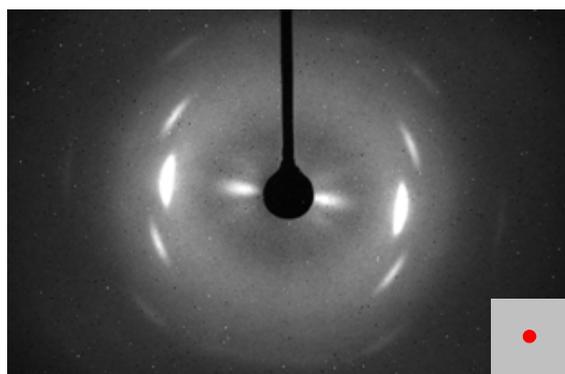


Fig VI.6 : Clichés WAXS d'échantillons mono-étirés contraints (colonne gauche) et biétirés séquentiellement (colonne droite) à différents taux

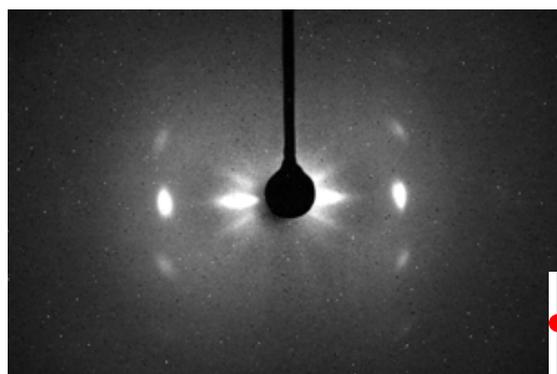
Concernant la structure du matériau biétiré, les arcs de diffraction sur les clichés WAXS montrent qu'une cristallisation est induite à partir d'un taux de biétirage de 2x2. En particulier, la raie principale présente une intensification selon les deux directions d'étirage qui sont donc des directions préférentielles de cristallisation.

Pour les échantillons étirés en uniaxial planaire, la cristallisation induite se produit à partir d'un taux de déformation de 2x1. L'intensification des taches avec l'augmentation du taux de déformation, pour les échantillons étirés selon les deux modes, indique une augmentation de la cristallinité du matériau avec le taux de déformation. Comme dans le cas du biétirage simultané, le durcissement observé sur les courbes contrainte-déformation (Fig VI.1) peut être attribué à la formation d'une ou plusieurs phase(s) ordonnée(s) lors de la déformation.

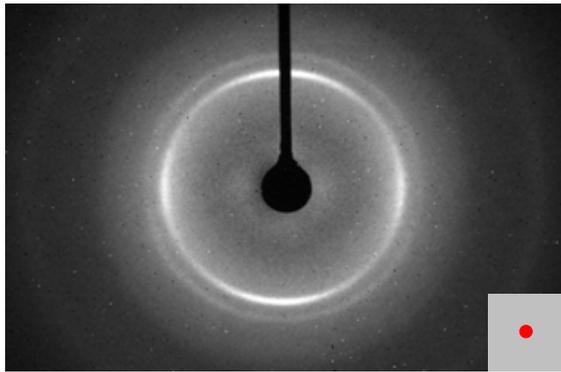
Les échantillons déformés d'un taux de 3x1 et 3x3 respectivement ont été analysés en diffraction selon la face et la tranche du matériau afin de définir, comme dans le cas précédent, l'orientation des cristaux dans le film. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure VI.8.



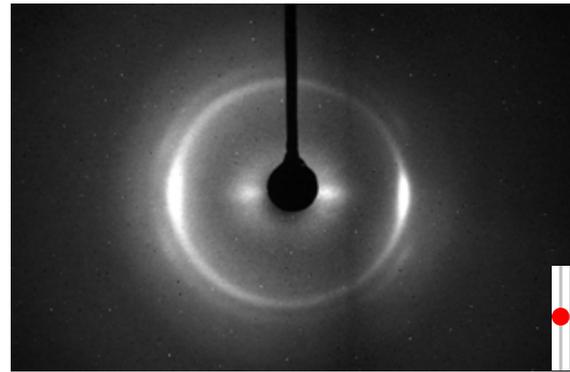
$\lambda = 3x1$  (face)



$\lambda = 3x1$  (tranche)



$\lambda = 3 \times 3$  (face)



$\lambda = 3 \times 3$  (tranche)

Fig VI.8 : Clichés WAXS d'échantillons déformés de  $\lambda = 3 \times 1$  et  $\lambda = 3 \times 3$  pris selon la face et la tranche du matériau

Pour le matériau biétiré séquentiellement et également pour le mono-étiré contraint, les clichés pris selon la tranche du matériau présentent une forte texturation indiquant que les cristaux induits sont tels que les plans les plus denses sont majoritairement couchés dans le plan du film.

Nous avons là une évidence de la très forte influence du mode de déformation sur la structuration du matériau. En effet, lorsque le matériau est étiré en uniaxial simple, les cristaux induits présentent une distribution à symétrie parfaitement cylindrique.

#### **VI.4) Comparaison simultané / séquentiel**

Pour évaluer l'influence du mode de sollicitation sur l'orientation des cristaux induits durant la déformation bi-axiale, nous avons comparé les profils d'intensité azimutaux de la raie principale (110)/(200) présentés sur la figure VI.7. Il apparaît que la cristallisation induite par biétirage simultané est quasiment isotrope alors que dans le cas du biétirage séquentiel, deux directions préférentielles, correspondant aux deux directions d'étirage, existent.

*N.B.* : La faible texturation observée en simultané est liée à des problèmes machines qui font que le biétirage n'est pas parfaitement équilibré, alors que, dans le cas du séquentiel les orientations préférentielles résultent bien du mode de déformation.

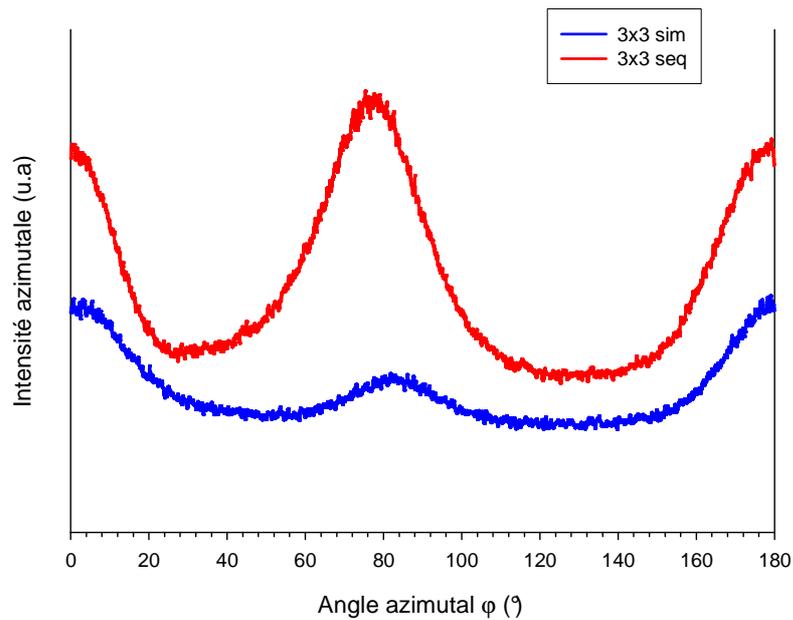


Fig IV.7 : Profil d'intensité azimutale de la raie cristalline principale pour un échantillon biétiré de  $\lambda = 3 \times 3$  séquentiellement et simultanément

Nous nous sommes ensuite intéressés à la structuration induite par le biétirage du PLA. Afin de déterminer la nature des phases induites, les profils d'intensité intégrée ont été déconvolués. Les résultats obtenus pour les échantillons biétirés d'un taux de 3x3 simultanément et séquentiellement sont rapportés sur la figure VI.9.

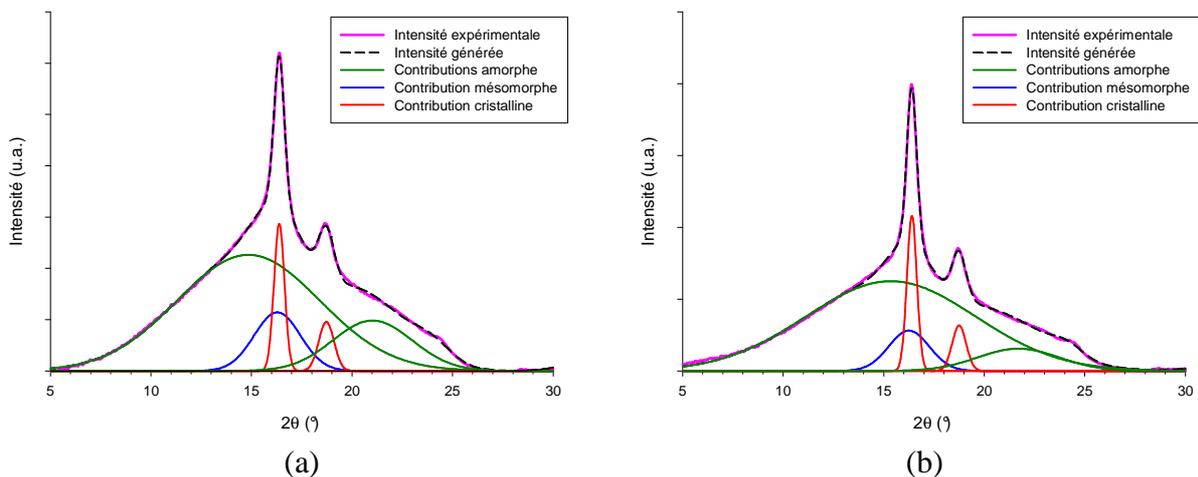


Fig VI.9 : Déconvolution du profil d'intensité intégrée d'un échantillon biétiré de  $\lambda = 3 \times 3$  (a) simultanément et (b) séquentiellement

Les profils d'intensité expérimentaux sont semblables pour les deux modes de biétirage et indiquent qu'une phase cristalline, ainsi qu'une phase mésomorphe, ont été induites durant la sollicitation. La phase cristalline est identifiée comme étant de la forme pseudo  $\alpha$  (*i.e.*  $\alpha$  désordonnée) identique à celle obtenue lors du mono-étirage non contraint.

En raison de la forte texture planaire, l'évolution du taux de ces différentes phases avec le taux de déformation n'a pu être déterminée par diffraction des rayons X. Ainsi, il n'est donc pas possible de déterminer l'influence du mode de sollicitation sur les taux de phases créés. Cette mesure n'a également pas pu être effectuée correctement en utilisant la DSC car, pour les mêmes raisons que celles développées au chapitre IV.1, la présence d'une phase mésomorphe « perturbe » l'exotherme de cristallisation froide et empêche une quantification valide des différentes phases, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre. Finalement, il n'a pas été possible d'observer la structuration par diffusion des rayons X, probablement à cause du faible taux de cristallinité.

Afin de caractériser l'influence du mode de sollicitation sur la structure induite, la taille des blocs cristallins diffractant de manière cohérente dans la direction (110)/(200) a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, pour chaque mode d'étirage (Fig VI.10).

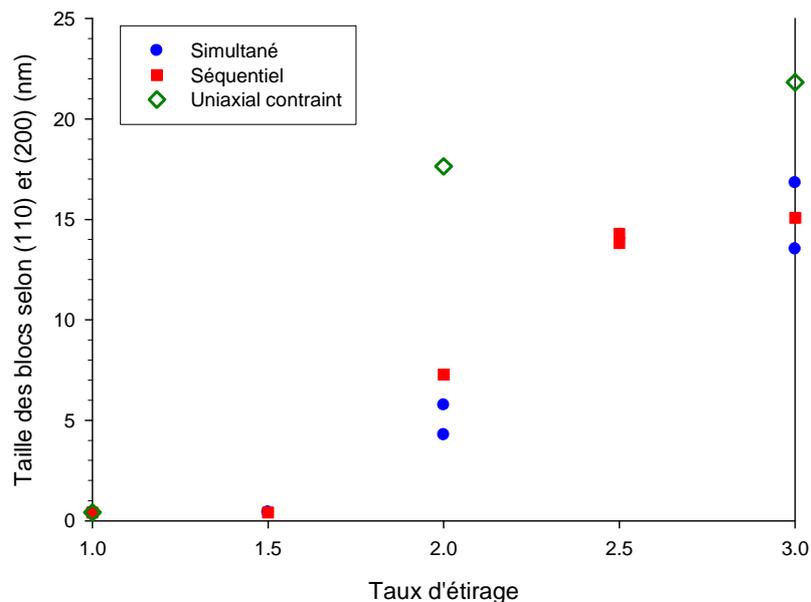


Fig VI.10 : taille des domaines cohérents mesurés à partir des profils WAXS selon la direction (200)/(110)

La taille des blocs cristallins augmente avec l'augmentation du taux de déformation et est comparable pour les divers modes de biétirage. En revanche, cette taille est plus élevée pour les échantillons mono-étirés. On peut en conclure que, dans le cas du biétirage séquentiel, les cristaux créés dans le premier stade sont partiellement déstructurés lors de l'étirage dans la seconde direction. Ces résultats, en accord avec ceux de Ou et al. [Ou1], se comprennent aisément par le fait que le mono-étirage favorise l'orientation parallèle des chaînes qui est nécessaire à la cristallisation.

## VI.5) Comportement thermique des films de PLA biétirés

Les films obtenus ont ensuite été analysés par analyse enthalpique différentielle. Les thermogrammes obtenus pour les films biétirés simultanément de différents taux sont rapportés sur la figure VI.11.

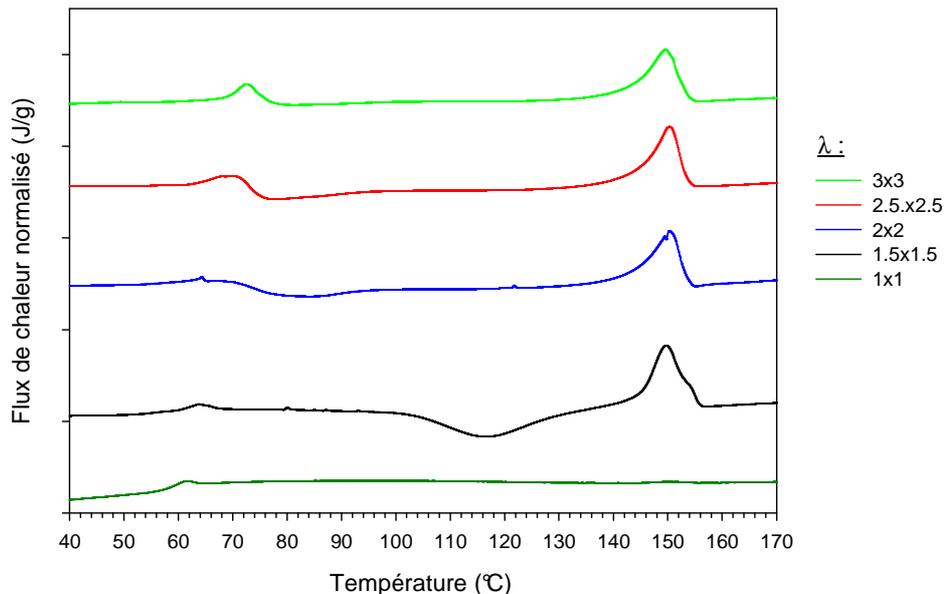


Fig VI.11 : Thermogrammes DSC des échantillons de PLA biétirés simultanément à différents taux

Pour un taux de biétirage de 1.5x1.5, on observe une légère augmentation de la température de transition vitreuse ainsi que l'apparition d'une cristallisation froide durant la chauffe du matériau. La différence quasi-nulle des aires de fusion et de cristallisation, indique que le matériau était initialement amorphe. La présence d'une cristallisation froide montre que, même si aucune cristallisation n'est induite pour ce taux de déformation, les chaînes macromoléculaires ont été suffisamment orientées pour favoriser la cristallisation ultérieure lors de la chauffe.

Avec l'augmentation du taux de déformation une diminution de la température de cristallisation est observée parallèlement à une augmentation de la température de transition vitreuse, jusqu'à entrainer la superposition de ces deux événements pour  $\lambda \geq 2.5 \times 2.5$ . Ce comportement, dû à l'augmentation de l'orientation des chaînes macromoléculaires, d'une part diminue la mobilité moléculaire dans la phase amorphe et d'autre part positionne les chaînes dans une position de plus en plus favorable à la cristallisation

Le même comportement est observé dans le cas du biétirage en mode séquentiel comme le montre les thermogrammes de la figure VI.12.

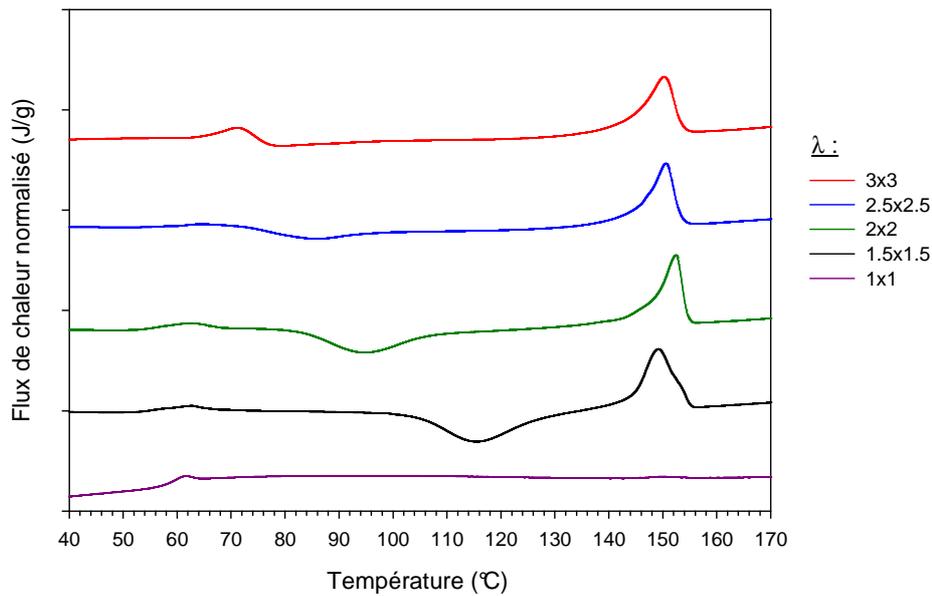


Fig VI.12 : Thermogrammes DSC des échantillons de PLA biétirés équibiaxialement en mode séquentiel à différents taux

Néanmoins, la comparaison des températures caractéristiques des matériaux rapportée sur la figure VI.13.a montre que la diminution de la température du pic de cristallisation froide avec l'augmentation du taux de déformation est plus lente dans le cas du biétirage séquentiel. Ce dernier point suggère que la destruction de l'orientation des chaînes crée l'orientation du premier stade n'est que partiellement recrée lors du second stade pour ce qui concerne les zones non cristallines. Il résulte une cinétique plus lente de cristallisation froide dans le matériau biétiré en mode séquentiel par rapport au matériau étiré au même taux en mode simultané. Cette observation est conforme à l'observation précédente, où il avait été observé que la phase cristalline créée lors du premier stade est elle aussi partiellement détruite lors du second stade.

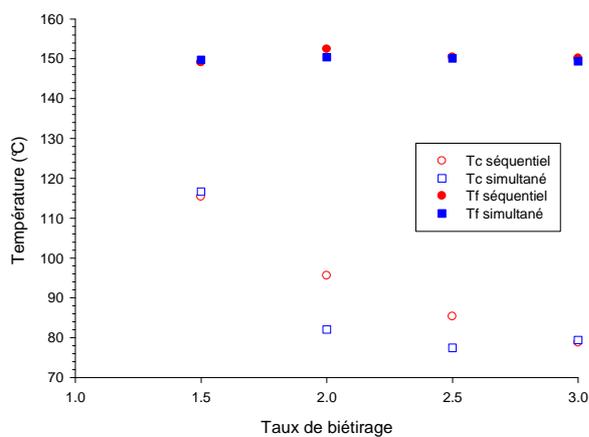


Fig VI.13.a : Evolution des températures de cristallisation froide et de fusion en fonction du taux de biétirage pour différents modes de sollicitation

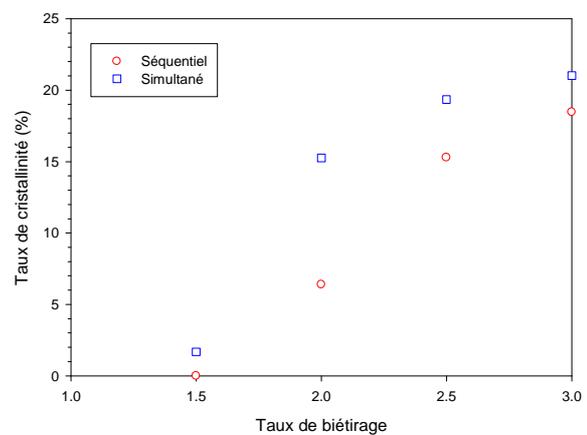


Fig VI.13.b : Evolution du taux de cristallinité « approximatif » calculé par DSC en fonction du taux de biétirage pour différents modes de sollicitation

Les températures de fusion sont a contrario peu affectées par le mode et le taux de biétirage. Même si, comme il a été mentionné précédemment, la mesure des taux de cristallinité à partir des thermogrammes DSC est biaisée, celle-ci a tout de même été effectuée à titre indicatif (Fig VI.13.b). La comparaison des résultats indique qu'à taux de déformation égal, le taux de cristallinité induit mécaniquement est plus élevé en biétirage simultané qu'en biétirage séquentiel. Cette observation est conforme à l'interprétation donnée de l'évolution de la température de cristallisation froide en termes d'orientation moléculaire.

Enfin, l'analyse des échantillons biétirés en DMA montre que la température de relaxation principale augmente à partir d'un taux de biétirage de 2x2 et atteint 69°C pour les échantillons biétirés de 3x3 (Fig VI.14).

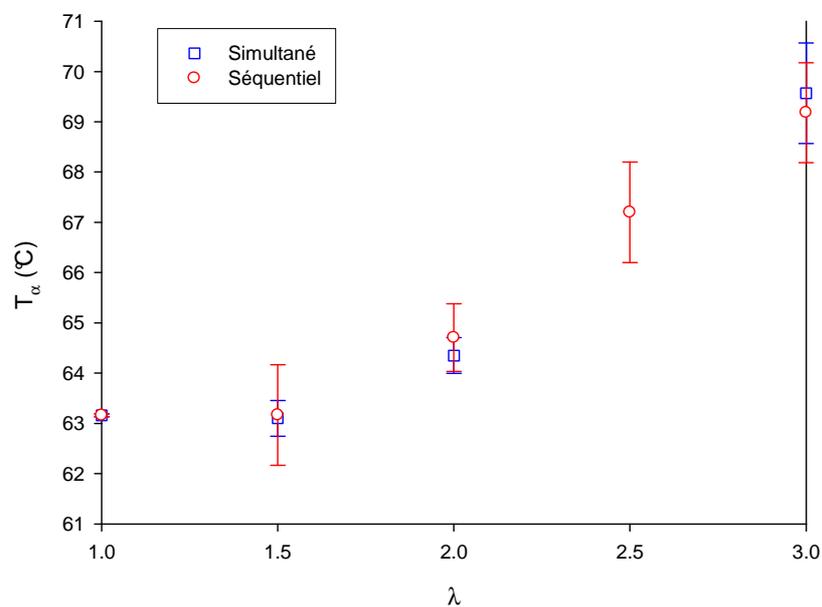


Fig VI.14 : Evolution de la température de relaxation principale en fonction du taux de biétirage pour différents modes de sollicitation

Cette augmentation de  $T_\alpha$  est attribuée à l'augmentation de l'orientation des chaînes amorphes avec la déformation et également à la formation de phases cristallines et mésomorphes qui constituent une restriction supplémentaire à la mobilité de ces chaînes.

Les résultats obtenus dans cette étude sont en accord avec ceux de Ou et al. [Ou] bien que la vitesse de déformation ainsi que le matériau utilisé soient légèrement différents. Le modèle d'évolution structurale proposé par ces auteurs et détaillé dans le chapitre I.7. a pu donc ici être validé. Néanmoins, les valeurs de taux de cristallinité rapportés par ces auteurs sont à pondérer car, comme l'a montré cette étude, la phase mésomorphe induite durant la déformation perturbe les thermogrammes DSC et biaise les valeurs des taux de cristallinité. Ce modèle est revu et corrigé sur la figure IV.15 pour notre cas.

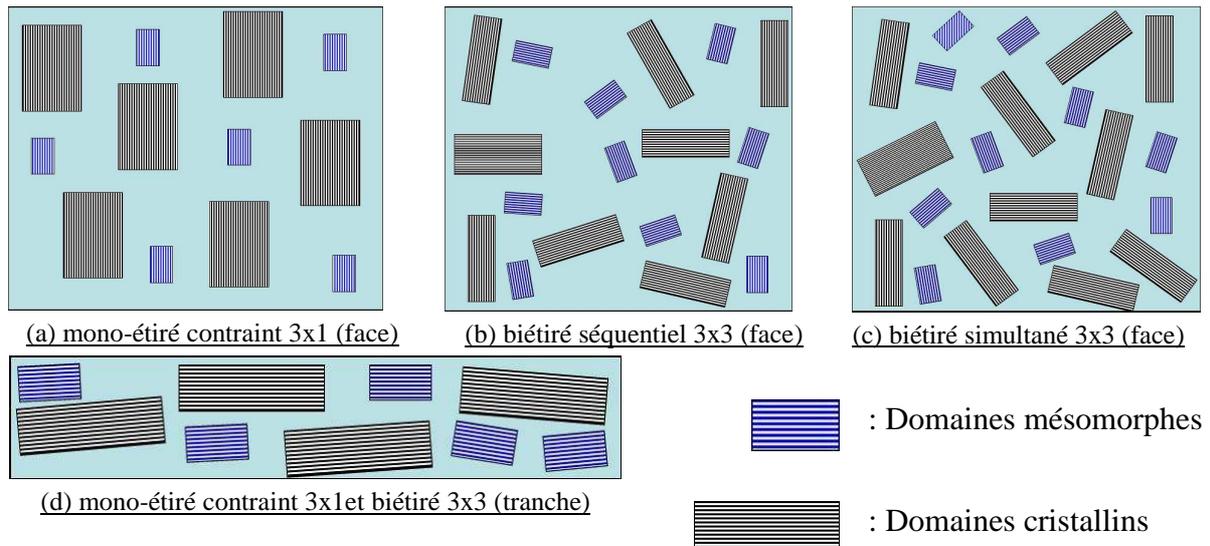


Fig VI.15 : Schématisation de la structure d'un matériau selon le mode de sollicitation

Tout d'abord, comme l'illustre le schéma, la sollicitation du matériau en mode uniaxial planaire ainsi qu'en biétirage induit une forte orientation des cristaux dans l'épaisseur du film ces derniers étant couchés dans le plan du film. Concernant l'étirage uni-axial planaire les cristaux formés ont une taille plus importante que dans le cas du biétirage et sont orientés selon l'axe de sollicitation. Finalement concernant le biétirage, il a été montré que le biétirage séquentiel entraînait une forte texturation du matériau avec un alignement des cristaux selon les deux directions de sollicitation alors que dans le cas du biétirage simultané les cristaux induits sont isotropes dans le plan du film.

## **VI.6) Influence du biétirage sur les propriétés du matériau**

Dans cette partie nous chercherons à évaluer l'influence de l'évolution structurale induite par le biétirage sur les propriétés du matériau.

### **VI.6.a) Influence sur les propriétés mécaniques**

Concernant les propriétés mécaniques du matériau, la figure VI.16 montre que le module d'Young augmente avec le taux de déformation, quel que soit le mode de biétirage.

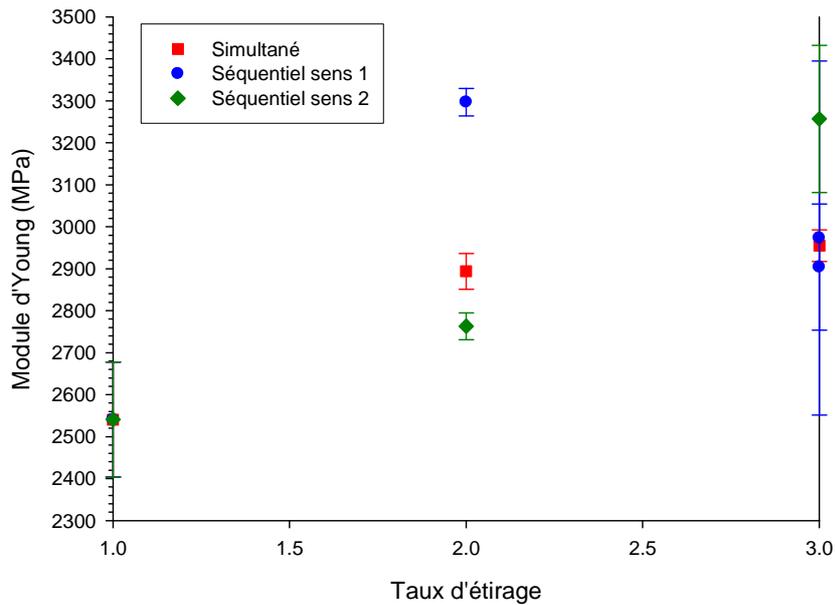


Fig VI.16 : Evolution du module d'Young en fonction du taux de biétirage à température ambiante

En effet, le module passe de 2.3 GPa à environ 3 GPa pour un taux de biétirage de 3x3, cette augmentation étant due, d'une part à l'orientation des chaînes amorphes dans le plan du film et d'autre part, à la formation de phases rigides (*i.e.* cristalline et mésomorphe). On peut également noter que, dans le cas du matériau biétiré en mode séquentiel, pour  $\lambda = 2 \times 2$ , le module d'Young mesuré dans le premier sens d'étirage est nettement supérieur au module mesuré dans le second sens d'étirage. Cela suggère que l'orientation moléculaire et le taux de cristallinité induit selon chaque direction d'étirage ne sont pas équivalents et plus particulièrement que plus de cristaux sont formés durant le premier stade d'étirage. Le déséquilibre beaucoup moins marqué pour le biétirage séquentiel à  $\lambda = 3 \times 3$  peut s'expliquer par le fait que le matériau a quasiment atteint sa limite d'étirage dans chacune des deux directions.

#### VI.6.b) Influence sur les propriétés de perméabilité

*N.B. Cette partie de l'étude a été réalisée en collaboration avec Mr N. Delpouve & Mr E. Dargent de l'équipe LECAP du Laboratoire Polymère Biopolymères Surfaces (Rouen)*

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence du biétirage sur les propriétés barrières à l'eau des films de PLA. La figure VI.17 présente une courbe normalisée de perméabilité pour différents matériaux, à savoir un PLA amorphe, un PLA semi-cristallin à hauteur de 40%, un échantillon étiré uniaxial planaire de  $\lambda = 3 \times 1$  et deux échantillons biétirés à un taux de 3x3 en mode simultané et séquentiel.

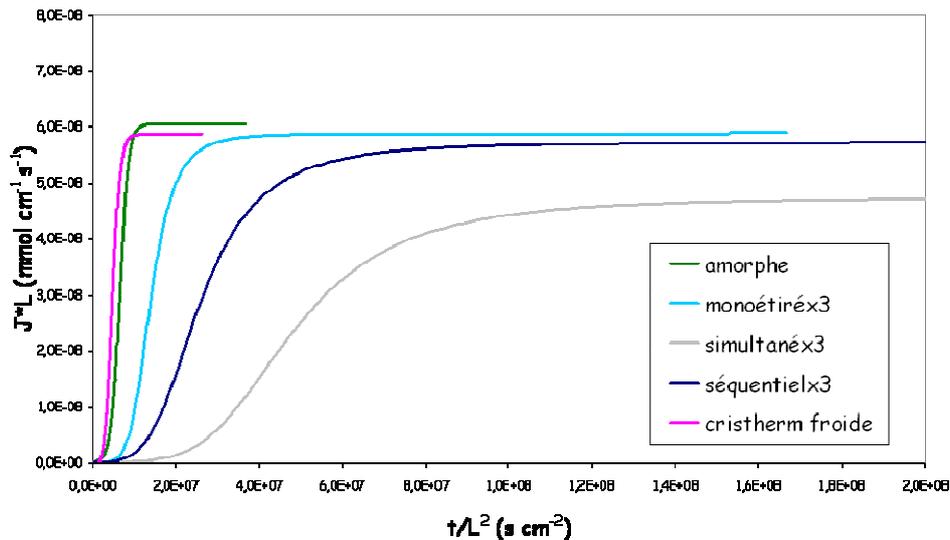


Fig VI.17 : Courbes de perméabilité du PLA

On n'observe pas de différence significative entre les propriétés de perméabilité d'un échantillon amorphe et celles d'un échantillon semi-cristallin. Ce résultat est surprenant car généralement, les propriétés barrières d'un matériau polymère sont fortement influencées par son taux de cristallinité. En effet, la compacité du cristal crée une plus grande résistance à la diffusion des petites molécules. Néanmoins, ce résultat peut raisonnablement s'expliquer par le fait que les phases amorphe et cristalline du PLA ont des densités très proches (moins de 5% de différence) et donc que, dans ce cas particulier, les molécules n'ont pas plus de difficultés à diffuser dans la phase cristalline que dans la phase amorphe.

Au contraire, la figure VI.17 montre clairement que l'étirage améliore de façon significative les propriétés barrières du PLA. En particulier, à taux de déformation équivalent, les matériaux bi-étirés ont des propriétés barrières meilleures que le matériau mono-étiré. Cette influence marquée du biétirage sur les propriétés de perméabilité peut s'expliquer par l'orientation induite par ce mode de déformation. En effet ce mode de sollicitation oriente les cristaux induits et les chaînes amorphes dans le plan du film.

De plus, les résultats montrent que cette diminution de la perméabilité du matériau est plus importante pour le matériau biétiré simultanément que pour le matériau biétiré séquentiellement. Cette différence peut avoir deux origines : d'une part le taux de cristallinité des matériaux biétirés simultanément est plus important que celui des matériaux étirés en mode séquentiel, et d'autre part, l'orientation des chaînes amorphes est moins prononcée dans le cas des matériaux biétirés séquentiellement. En particulier, on peut penser que le biétirage simultané induit une orientation plus orthotrope des chaînes macromoléculaires dans le plan du film qui forme une barrière plus efficace à la diffusion que dans le cas du biétirage séquentiel où les chaînes amorphes sont plutôt orientées selon deux directions particulières.

Nous avons aussi étudié l'influence du taux de déformation sur les propriétés de perméabilité pour des échantillons biétirés simultanément (Fig VI.18).

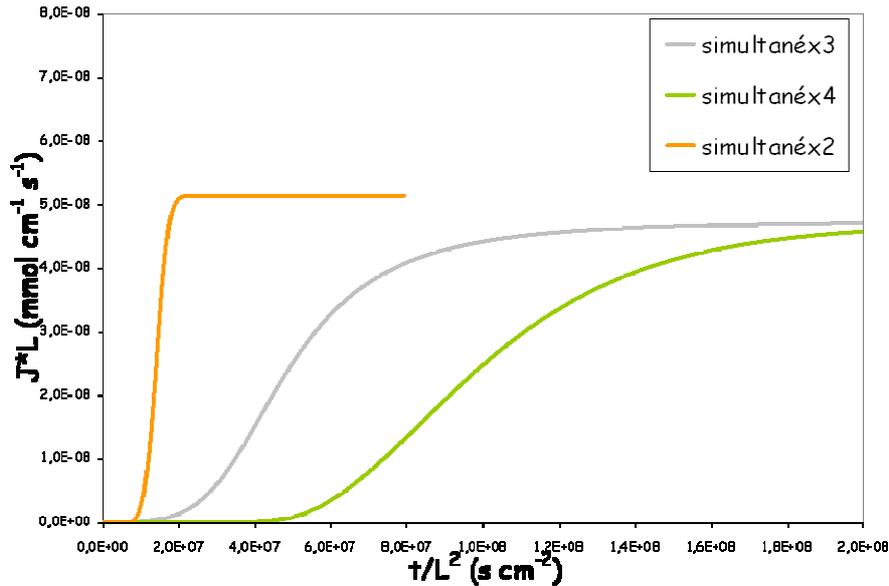


Fig VI.18 : Courbes de perméabilité d'échantillons de PLA biétirés simultanément en fonction du taux de déformation

Les courbes obtenues montrent que les propriétés barrières à l'eau sont significativement améliorées avec l'augmentation du taux de biétirage. Ce dernier point peut être mis en relation avec l'évolution structurale induite par la sollicitation précédemment décrite. En particulier, l'amélioration des propriétés de perméabilité peut s'expliquer par l'augmentation avec la déformation, d'une part de l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le plan du film et d'autre part du taux de cristaux induits.

### VI.6.c) Stabilisation des films biétirés

Finalement, nous avons analysé la stabilisation de la structure lors du recuit des films biétirés. Ce procédé est largement utilisé dans l'industrie (procédé *heat setting*) afin de stabiliser les films après leur mise en forme. Dans notre cas, la stabilisation a été effectuée par recuit à 120°C durant 10 minutes en gardant les dimensions du film constantes afin de prévenir le phénomène de rétraction entropique. Cette température, qui correspond à la température du maximum du pic de cristallisation froide observée sur les thermogrammes DSC, permet d'envisager une stabilisation rapide de la structure.

Au niveau structural, la figure VI.19 montre clairement que le recuit induit une transition de phase cristalline  $\alpha_{\text{désordonnée}} \Rightarrow \alpha$ .

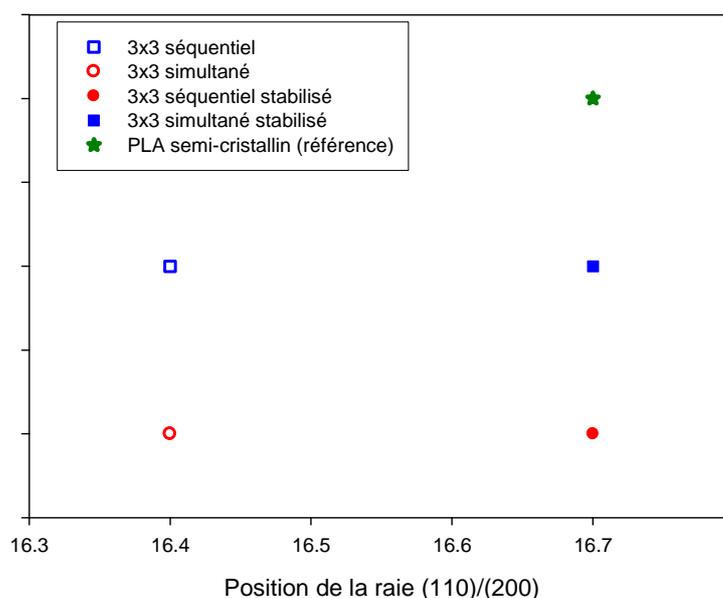
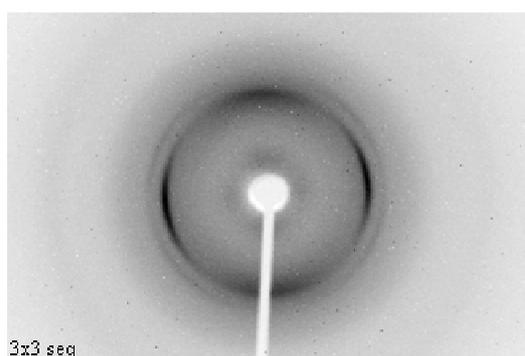


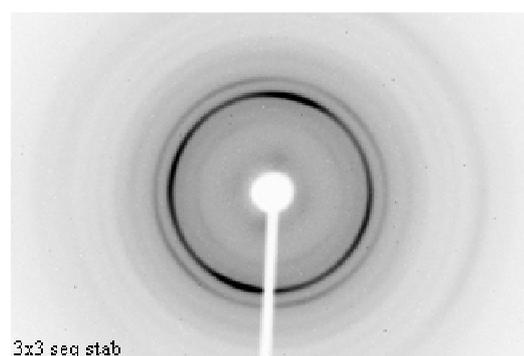
Fig VI.19 : Position de la raie (110)/(200) en fonction du traitement thermomécanique

La figure VI.19 montre que la position du pic de diffraction principal, caractéristique des plans (110)/(200), se déplace vers des angles plus élevés, position caractéristique de la forme  $\alpha$  du PLA telle que décrite dans la littérature. Cette transformation de phase est en accord avec les résultats de Zhang et al. [Zhan1] qui ont montré que lors d'une cristallisation thermique, la phase  $\alpha'$  induite à basse température se transforme en phase  $\alpha$  lorsqu'elle est chauffée à des températures supérieures à 120°C.

Par ailleurs, l'analyse WAXS des échantillons stabilisés (Fig VI.20) montre une augmentation du taux de cristallinité durant le recuit comme en témoigne l'intensification des anneaux de diffraction.



$\lambda = 3x3$  séquentiel



$\lambda = 3x3$  séquentiel stabilisé

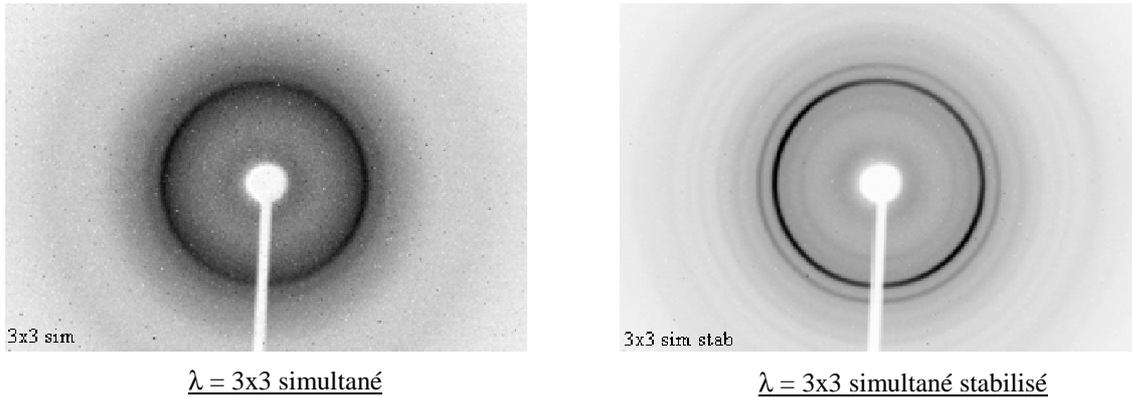


Fig VI.20 : Clichés WAXS d'échantillons biétirés de  $\lambda = 3 \times 3$  avant et après recuit à 120°C durant 10 minutes.

L'analyse WAXS montre aussi que le recuit induit une isotropisation de la structure, en particulier dans le cas des films biétirés séquentiellement. Cela peut s'expliquer soit par un phénomène de désorientation des cristaux sous l'effet de la relaxation des chaînes amorphes ou plus probablement par la cristallisation de ces mêmes chaînes amorphes par suite de leur relaxation durant le recuit.

L'augmentation du taux de cristallinité avec le recuit de stabilisation a par ailleurs pu être confirmée par DSC (Fig VI.21).

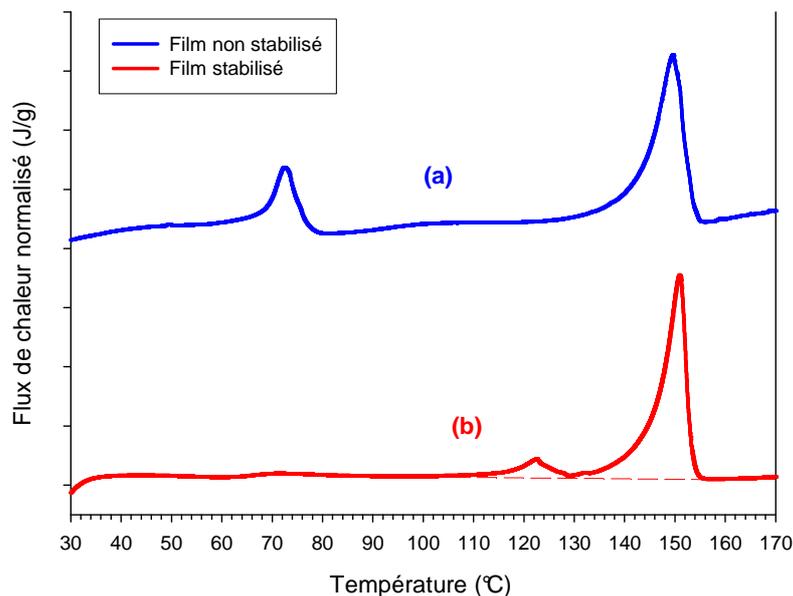


Fig VI.21 : Thermogrammes DSC d'un échantillon de PLA biétiré de  $\lambda = 3 \times 3$  en mode simultané (a) avant et (b) après recuit à 120°C durant 10 minutes

En effet, même si les aires des pics endothermiques sont comparables, l'absence de cristallisation froide dans le cas de l'échantillon recuit indique clairement que celui-ci a un taux de cristallinité plus élevé. De plus, l'augmentation de la température au maximum du pic de fusion ainsi que l'affinement du pic indique que les cristaux ont gagné en perfection durant le recuit et que leur distribution de taille est plus étroite. Sur le thermogramme de

l'échantillon recuit, on note également la présence d'un pic endothermique vers 120°C, c'est-à-dire à la température à laquelle le recuit a été effectué, ce pic étant associé à la fusion des cristaux formés durant le recuit.

Finalement, on peut remarquer que le pic endothermique observé au passage de la transition vitreuse de l'échantillon non stabilisé, phénomène que nous avons attribué à la fusion de la phase mésomorphe n'apparaît, plus sur le thermogramme de l'échantillon recuit.

Dans ce chapitre, nous avons montré que le PLA amorphe était biétirable simultanément et séquentiellement jusqu'à un taux d'environ 3x3. A l'inverse, des essais réalisés sur des échantillons de PLA ayant un taux de cristallinité de 35% dans les mêmes conditions sont restés totalement infructueux. Nous avons également pu voir que le durcissement observé sur les courbes contrainte-déformation correspondait à une structuration du matériau, à savoir la formation d'une phase cristalline et d'une phase mésomorphe qui sont formées selon des orientations préférentielles. Finalement, il a été mis en évidence que ce type de traitement mécanique avait un impact significatif sur les propriétés du matériau. En particulier, l'augmentation du taux de biétirage induit une augmentation de la rigidité du matériau et une forte amélioration de ses propriétés barrières à l'eau.

### **Conclusions du chapitre**

- Le biétirage du matériau induit la formation de phases ordonnées (mésomorphe et cristalline) responsables du durcissement du matériau.
- Les cristaux induits par la déformation sont répartis de manière orthotrope au sein du film biétiré en mode simultané mais présentent une texture biaxiale en mode séquentiel.
- La cristallisation induite en biétirage simultané est isotrope dans le plan du film alors que celle-ci est texturée dans le cas du matériau biétiré séquentiellement (les directions préférentielles étant les deux directions d'étirage).
- L'augmentation de la vitesse de sollicitation diminue la biétirabilité du matériau ainsi que le niveau d'ordre des phases induites (phase cristalline à basse vitesse vs. Phase mésomorphe à haute vitesse de sollicitation).
- Le biétirage du matériau induit un durcissement du matériau et se solde par une amélioration des propriétés barrière à l'eau.
- Les propriétés barrières sont étonnement beaucoup plus sensibles à l'orientation des chaînes qu'au taux de cristallinité.

## Références

- [Ou1]       Ou X., Cakmak M.  
Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactide acid films  
*Polymer*, **2008**, 49, 5344-5352
- [Zhan1]     Zhang J., Tashiro K., Tsuji H., Domb A.J.  
Disorder to order phase transition and multiple melting behavior of Poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC  
*Macromolecules*, **2008**, 41, 1352-1357



---

## **Conclusions et perspectives**

---



L'objectif principal de ce travail a été l'étude de la structuration à différents niveaux d'échelle, ainsi que la caractérisation des propriétés thermomécaniques du Poly(acide lactique). L'utilisation de techniques d'analyse complémentaires pour l'étude du matériau, ainsi qu'une analyse détaillée de l'ensemble des résultats, ont permis d'établir des relations cohérentes entre la structure et les propriétés du matériau, plus particulièrement dans le cas où celui-ci est déformé en traction uniaxiale.

L'étude a d'abord porté sur la caractérisation du matériau utilisé dans cette étude, *i.e.* un PLA de teneur 4% molaire en D-isomère. Il a été mis en évidence que ce matériau avait une cinétique de cristallisation extrêmement lente, celle-ci étant principalement due à l'étape de nucléation des germes, qui dans le cas de ce matériau s'avère difficile. A travers l'étude de la cristallisation, un intérêt particulier a également été porté au phénomène de fusions multiples observé sur les thermogrammes DSC, phénomène qui a largement été discuté dans la littérature dans le cas du PLLA. Il a été montré que dans notre cas, ce phénomène de fusions multiples peut être attribué à un processus de fusion-recristallisation bien connu dans le cas des matériaux polymères semi-cristallins.

L'influence de la composition du polymère, *i.e.* l'influence du taux de comonomère, tant sur les propriétés que sur la structure a également été étudiée de façon non exhaustive mais détaillée. Il a été montré que l'augmentation du taux de comonomère influence principalement les propriétés thermiques du matériau, et plus particulièrement sa cinétique de cristallisation. Parallèlement, l'étude des matériaux amorphes isotropes par diffraction des rayons X a révélé une évolution structurale avec la composition. Une analyse fine des clichés WAXS a permis de mettre en évidence l'existence d'arrangement locaux, en particulier l'existence de deux distances caractéristiques inter-chaînes préférentielles ainsi que l'existence d'une distance intra-chaîne qui a été attribuée à la périodicité des groupes méthyles le long de la chaîne. Le calcul des fonctions de corrélation de paires, à partir des clichés WAXS, a permis de quantifier les deux distances inter-chaînes, égales à 6.4 Å et 5.1 Å. Enfin, la démonstration a été faite d'une corrélation entre la structure de la phase amorphe du PLA, via la probabilité relative des deux distances inter-chaînes, et la température de transition vitreuse du matériau.

Ce travail a ensuite porté sur l'étude de l'évolution structurale du PLA amorphe lorsque celui-ci est sollicité en traction uniaxiale. Dans le cas où l'étirage du matériau est effectué à des températures supérieures à  $T_g$ , il a été possible de relier le durcissement structural à une transformation de phase au sein du matériau. Plus particulièrement, lors de l'étirage à des températures voisines de  $T_g$ , il a été montré qu'une phase mésomorphe est induite, alors que pour des températures bien supérieures à  $T_g$ , c'est une phase cristalline qui est induite durant l'étirage. De plus, il est apparu que la phase cristalline induite par déformation a une structure légèrement différente de la phase cristalline obtenue par cristallisation thermique.

L'étude de la phase mésomorphe du PLA a montré qu'il s'agit d'une phase « frustrée », thermodynamiquement stable. Cette phase constitue en fait un état structural d'ordre intermédiaire entre l'état amorphe et l'état cristallin. De plus, il est apparu que cette phase

mésomorphe ne peut-être obtenue que pour des matériaux dont le taux de D-isomère est compatible avec la cristallisation. Bien que cette phase soit très cohésive sur le plan thermomécanique, son domaine de stabilité est fortement dépendant de l'état du matériau. En effet, dans le cas d'échantillon mésomorphe peu étirés, cette phase est stable jusqu'à  $T_g$  alors que, dans le cas d'échantillons mésomorphes très étirés, celle-ci est stable jusqu'à des températures beaucoup plus élevées. L'étude *in-situ* de l'évolution structurale a permis de définir plus précisément les cinétiques de transformation de phases en s'affranchissant d'éventuels effets de relaxation.

Concernant l'étirage à des températures inférieures à la température de transition vitreuse, la déformation est accommodée par la nucléation et la propagation d'une striation au sein de laquelle une phase mésomorphe est induite. Finalement, dans cette partie traitant des relations entre structure et propriétés à « l'échelle moléculaire », la structuration induite par l'étirage, et en particulier la nature de la phase induite, a pu être mise en relation de manière cohérente avec la mobilité moléculaire au sein du matériau. En effet, il a été établi qu'une phase mésomorphe est induite lorsque la vitesse de sollicitation est supérieure ou voisine de la vitesse de relaxation alors que c'est une phase cristalline qui est induite dans le cas contraire.

Lors de ce travail, un intérêt particulier a également été porté à l'étude, à une échelle mésoscopique, de l'évolution structurale induite lors de la déformation uniaxiale du PLA. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à la caractérisation et à la compréhension des mécanismes de déformation mis en jeu. En outre, partant des résultats obtenus en microscopie et en diffusion des rayons X, il a été établi que deux mécanismes de déformation pouvaient être activés coopérativement lors de la déformation du PLA amorphe sous sa température de transition vitreuse : d'une part le craquelage associé à un comportement fragile du matériau et d'autre part le cisaillement associé au caractère ductile. Ce phénomène a été relié à la masse molaire entre enchevêtrements du PLA qui se trouve à la « charnière » entre les deux mécanismes. De plus, il a également été montré que le vieillissement du matériau favorisait le mécanisme de craquelage et également induisait l'activation d'un autre mécanisme de déformation à savoir le *stick-slip*.

Finalement, il s'est avéré que l'application d'une prédéformation à  $T > T_g$  du PLA, c'est-à-dire d'une orientation des chaînes macromoléculaires selon la direction de sollicitation, permet d'inhiber le mécanisme de craquelage et ainsi conférer un caractère ductile au matériau.

Un intérêt particulier a également été porté à l'étude de l'évolution structurale induite par une déformation uni-axiale du PLA semi-cristallin. L'étude à « l'échelle moléculaire » a montré que lors de l'étirage, la phase cristalline « thermique » initialement présente était déstructurée pour former une phase cristalline « mécanique » et que le taux de cristallinité final, pour des conditions de sollicitation données, était indépendant de la cristallinité initiale du matériau. De plus, à partir des données SAXS, il a été possible de proposer un modèle de la déformation du PLA semi-cristallin à « l'échelle mésoscopique ». En particulier, il a été établi que des cavités inter-lamellaires se forment dès les premiers stades de la déformation plastique et que la structure évolue ensuite vers une morphologie fibrillaire avec

l'augmentation de la déformation. L'étude réalisée en microscopie a révélé que la déformation de tels matériaux semi-cristallins est complexe et que de nombreux mécanismes élémentaires de plasticité étaient activés durant l'étirage à  $T > T_g$ . Néanmoins, il a pu être conclu que les cristaux « thermiques » sont déstructurés et que le mécanisme de transformation fibrillaire, dominant aux grandes déformations, génère une structure cristalline de type « cristal mécanique ».

Finalement, l'étude de la déformation bi-axiale du PLA amorphe à une température supérieure à sa température de transition vitreuse a montré que le matériau subissait une structuration en phase cristalline et phase mésomorphe. L'étude WAXS a montré que cette structuration se faisait de manière orthotrope et que celle-ci avait une influence notable sur les propriétés du matériau. En particulier, le biétirage confère au PLA une plus grande rigidité mécanique et améliore significativement ses propriétés barrières à l'eau.

Cette étude a permis d'établir des relations entre les propriétés du PLA et sa structure. Cependant, elle a également soulevé plusieurs questions nécessitant des études complémentaires. Concernant la structure du PLA en fonction sa composition, des simulations par dynamique moléculaire permettraient de valider l'attribution faite dans ce travail de l'ordre local dans la phase amorphe avec des éléments topologiques du matériau. D'autre part, le lien entre phase mésomorphe et mobilité moléculaire mériterait lui aussi d'être approfondi. En particulier, en couvrant une plus large gamme de vitesse et de température il serait possible de valider l'explication proposée quant à la formation de cette phase d'ordre intermédiaire et, de manière plus globale, de mettre en évidence le lien existant entre l'évolution structurale induite par la déformation et la dynamique des chaînes macromoléculaires. La question de la stabilité thermodynamique de la phase mésomorphe, bien que plus qu'une simple hypothèse, n'a pas été totalement résolue et mérite d'être approfondie.

La disponibilité d'une « collection » de PLA ayant différents taux de D-isomère ouvre aussi la porte à une plus large étude des mécanismes de formation de la phase mésomorphe et de la cristallisation, aussi bien thermique qu'induite mécaniquement.

Finalement, comme l'a montré l'étude en microscopie de la déformation du PLA semi-cristallin, l'évolution structurale est très complexe et une meilleure compréhension nécessiterait une étude plus fine. En particulier, afin de répondre à la question du rôle de la phase amorphe sur le mécanisme de cisaillement, l'étude par microscopie de taux de déformations intermédiaires ainsi qu'une étude en diffusion X avec un dispositif permettant de s'affranchir de la diffusion des cavités (ex : un *beam-stop* dimensionné aux besoins) pourraient être envisagées. Cette dernière interrogation s'inscrit dans la thématique plus large de la caractérisation et la compréhension des mécanismes de plasticité à l'échelle locale, et pour y répondre, les techniques de diffraction/diffusion X à l'aide de micro voire nano-faisceaux paraissent être les plus adaptées à la résolution du problème.